ELLIPSOMETRISCHE MESSUNG DES OXIDATIONSVERHALTENS VON IM UHV ($p<10^{-7}$ Pa) AUFGEDAMPFTEN BERYLLIUMSCHICHTEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
PETER ENGELAUF
aus Pforzheim

1981

ELLIPSOMETRISCHE MESSUNG DES OXIDATIONSVERHALTENS VON IM UHV ($p<10^{-7}$ Pa) AUFGEDAMPFTEN BERYLLIUMSCHICHTEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
PETER ENGELAUF
aus Pforzheim

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 16. Februar 1981

Dekan : Prof. Dr. R.Hübener

1. Berichterstatter : Prof. Dr. G.Möllenstedt

2. Berichterstatter : Prof. Dr. W.Bayh

Abstract

ENGELAUF , PETER

ELLIPSOMETRISCHE MESSUNG DES OXIDATIONSVERHALTENS VON IM U H V (P < 10^{-7} PA) AUFGEDAMPFTEN BERYLLIUMSCHICHTEN

Zur Klärung der Frage,ob Berylliumfolien als Raumladungsträger in elektronenoptischen Linsen in Frage kommen können,wird das Oxidationsverhalten aufgedampfter Berylliumschichten ellipsometrisch untersucht.
Dazu wird eine UHV - Apparatur so abgeändert,daß der Anbau eines Ellipsometers möglich wird. Das Ellipsometer wird in der Anordnung : He-Ne-Laser , Polarisator , Probe , Kompensator , Modulationsspule , Analysator , Photodetektor und Meßeinheit aufgebaut und erlaubt beim Einsatz von Lock-in-Technik und einem "Zwei-Zeitkonstanten-Meßverfahren" die Bestimmung der Größen Ψ und Δ mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Grad.
Die optischen Konstanten n und k der aufgedampften Berylliumschichten werden unter UHV-Bedingungen bestimmt. Durch definierten Einlaß von Luft oder Sauerstoff und durch Variation der Substrattemperatur bilden sich Oxidschichten unterschiedlicher Dicke auf der Berylliumoberfläche.
Zur Bestimmung von Dicke und Brechungsindex der Oxidschichten werden verschiedene Näherungsverfahren für Schichtdicken d < 10 nm diskutiert. Einander widersprechende Ψ- und Δ-Werte werden mit Strukturänderungen an der Berylliumoberfläche in Verbindung gebracht;eine zweifelsfreie Deutung bedarf jedoch zusätzlicher Untersuchungsmethoden.
Es zeigt sich,daß auf Beryllium bei Zimmertemperatur Oxidschichten mit Dicken zwischen 0,7 nm und 1 nm aufwachsen; bei Substrattemperaturen von 180^{o}C können die Oxidschichten eine Dicke von 3,2 nm erreichen. Die Oxidschichten passivieren die Oberfläche und schützen sie vor einer weiteren Oxidation.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Ellipsometrie	2
2.1.	Grundlegende Beobachtungen bei der Reflexion linear polarisierten Lichts	2
2.2.	Grundlagen der Ellipsometrie	4
2.3.	Analyse elliptisch polarisierten Lichts	8
2.4.	Bestimmung optischer Konstanten	11
2.5.	Bestimmung von Brechungsindex n_1 und Schichtdicke d_1 auf einem bekannten Substrat. - Näherungsverfahren	12
2.6.	Aufbau des Ellipsometers	16
2.7.	Zwei - Zeitkonstanten - Meßverfahren	22
3.	Aufdampfapparatur	24
3.1.	Anpassung der Aufdampfapparatur an die Erfordernisse der Ellipsometrie	26
3.2.	Einfallswinkel $\varnothing_o$	28
3.3.	Schwingungsdämpfung	28
3.4.	Vakuum , Restgasanalyse	28
3.5.	Verdampfungsquellen	29
3.6.	Substrate	30
3.7.	Aufdampfmaterial	30
3.8.	Kondensationsraten , Dicke der Be - Schichten	31

		Seite
4.	Meßergebnisse	32
4.1.	Bestimmung der optischen Konstanten von Beryllium	32
4.2.	Bestimmung der Koeffizienten α und β	34
4.3.	Erklärung widersprüchlicher Ψ- und Δ-Werte	34
4.4.	Diskussion einzelner Meßreihen	41
4.4.1.	Meßreihe Be 7	41
4.4.2.	Meßreihe Be 9	44
4.4.3.	Meßreihe Be 12	47
4.4.4.	Meßreihe Be 13	50
4.4.5.	Meßreihe Be 14	54
4.5.	Diskussion der Ergebnisse	56
5.	Zusammenfassung	58
6.	Danksagung	59
7.	Literaturverzeichnis	60

1. Einleitung

Seit O.Scherzer [1] 1947 die Möglichkeit erwähnte,den sphärischen und den chromatischen Fehler einer elektronenoptischen Linse durch Raumladungen im Strahlengang zu korrigieren,sind Überlegungen im Gange,ob dadurch das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen verbessert werden kann. Scherzer selbst erwog die Möglichkeit , Ladungen auf einer Folie in den Strahlengang zu bringen, vermutete aber zunächst eine so starke Streuung der Elektronen in der Folie,daß eine Verbesserung der Auflösung unwahrscheinlich schien. G.Möllenstedt und H.Boersch hielten jedoch schon damals die Herstellung geeigneter Folien für denkbar.

Beryllium mit der Kernladungszahl Z=4 ist das leichteste Element,das sich zur Herstellung dünner und dennoch widerstandsfähiger,zugleich elektrisch leitender Folien eignen könnte. Da die Präparation von Be - Folien an Luft erfolgt,ist jedoch eine zumindest oberflächliche Oxidation der Folien denkbar.Solche Oxidschichten könnten als elektrische Nichtleiter zu unkontrollierten Aufladungen führen.Deshalb sollte diese Arbeit klären,wie dick die Oxidschichten sind,die auf einer Be- Oberfläche aufwachsen und ob diese Oxidschichten -ähnlich wie Al_2O_3 auf Al- das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation schützen.

Die Ellipsometrie ist als optische Methode ein zerstörungsfreies Verfahren.Unter UHV - Bedingungen ist sie geeignet,Brechungsindex und gegebenenfalls Extinktionsindex eines schichtfreien Materials zu bestimmen.Zusätzlich kann die Dicke einer darauf befindlichen Oxidschicht oder Adsorptionsschicht gemessen werden.Die Nachweisgrenze liegt dabei bei Belegungen von weniger als einer Monolage.

Ellipsometrie kann großflächig,bei gebündeltem Lichtstrahl auch lokal mit einer lateralen Auflösung von wenigen µm Durchmesser betrieben werden.Die Messungen sind

mit sichtbarem Licht , mit U V - Strahlung sowie mit I R - Strahlung möglich.

2. Ellipsometrie

2.1.Grundlegende Beobachtungen bei der Reflexion linear polarisierten Lichts.

Fällt linear polarisiertes Licht unter einem Winkel ϕ_0 auf die atomar glatte Oberfläche eines spannungsfreien, isotropen Dielektrikums mit dem reellen Brechungsindex n_2, so ist das reflektierte Licht linear polarisiert.(Fig.1) Befindet sich auf diesem Dielektrikum noch eine dünne Schicht mit dem Brechungsindex n_1 und der Dicke d_1, so ist das reflektierte Licht nicht mehr linear,sondern schwach elliptisch polarisiert. (Fig.2)

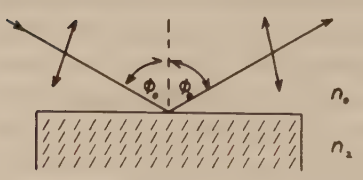


Fig.1

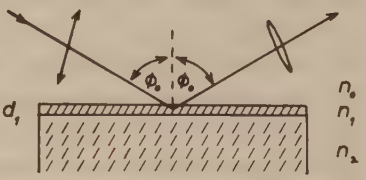


Fig.2

Reflexion linear polarisierten Lichts an einem Dielektrikum : Fig. 1 : Dielektrikum ohne Deckschicht
Fig. 2 : Dielektrikum mit Deckschicht

Wird linear polarisiertes Licht an einem absorbierenden Medium mit dem komplexen Brechungsindex $N_2 = n_2 - ik_2$ reflektiert,so ist das reflektierte Licht stark elliptisch polarisiert. (Fig.3)
Befindet sich auf diesem Substrat noch zusätzlich eine dünne Schicht mit dem Brechungsindex n_1 und der Dicke d_1, so wird der Zustand des elliptisch polarisierten Lichts

geringfügig geändert. (Fig.4)

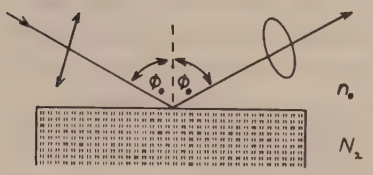


Fig. 3

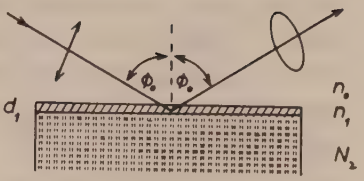


Fig. 4

Reflexion linear polarisierten Lichts an einem absorbierenden Medium:
Fig. 3 : absorbierendes Medium ohne Deckschicht
Fig. 4 : absorbierendes Medium mit Deckschicht

Sind die Werte N_2 , n_1 , d_1 , n_o , ϕ_o und die Wellenlänge λ des Lichts bekannt,so kann der Polarisationszustand des reflektierten Lichts exakt berechnet werden. Sind die Werte ϕ_o , n_o , λ sowie der Polarisationszustand des einfallenden und des reflektierten Lichts bekannt,so kann auf die optischen Konstanten N_2 und n_1 sowie auf die Schichtdicke d_1 zurückgeschlossen werden. Dieses Verfahren wird Ellipsometrie genannt und ist um so schwieriger und mehrdeutiger,je mehr Unbekannte auf einmal bestimmt werden müssen.
Die ersten Arbeiten über Ellipsometrie stammen von P.Drude [2)],der dünne dielektrische Deckschichten auf ebenfalls dielektrischen Substraten bestimmte.

2.2. Grundlagen der Ellipsometrie.

Wie in Fig. 5 gezeigt, definieren der einfallende und der reflektierte Lichtstrahl für $\phi_o \neq 0$ eine Einfallsebene. Die E - Vektoren des Lichts werden zerlegt in eine Komponente E_p, die parallel zur Einfallsebene schwingt und in eine Komponente E_s, die senkrecht zur Einfallsebene schwingt.

Fällt Licht von einem Medium i auf ein Medium j, so dringt ein Teil des Lichts in das Medium j ein, während der übrige Teil an der Grenzfläche reflektiert wird. Die Komponenten der einzelnen E - Vektoren des Lichts sind in Fig.6 dargestellt.
Die Theorie liefert verschiedene Reflexionskoeffizienten

$r = \frac{E^r}{E^e}$ für die p - Komponente und für die s - Komponente

des E - Feldvektors. Diese Koeffizienten, die sogenannten Fresnel´schen Formeln, errechnen sich bei der Reflexion des Lichts an der Grenzfläche der Medien i und j zu:

$$(1) \qquad r_p^{ij} = \frac{n_j \cos \phi_i - n_i \cos \phi_j}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j}$$

$$(2) \qquad r_s^{ij} = \frac{n_i \cos \phi_i - n_j \cos \phi_j}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j}$$

Die Phasensprünge δ_p und δ_s der p- und der s- Komponente sind 0 oder 180^o, wenn beide Medien kein Licht absorbieren. Im Falle absorbierender Medien gelten die Fresnel'Koeffizienten weiter, wenn statt reeller Brechungsindizes n komplexe Brechungsindizes $N = n - ik$ eingesetzt werden. Für k, den Imaginärteil von N, sind verschiedene Bezeichnungen üblich. R.H.Muller [3] schlug auf einem Symposium über Ellipsometrie die Bezeichnung Extinktionsindex vor. Die Reflexionskoeffizienten r gehen dann in komplexe Größen über:

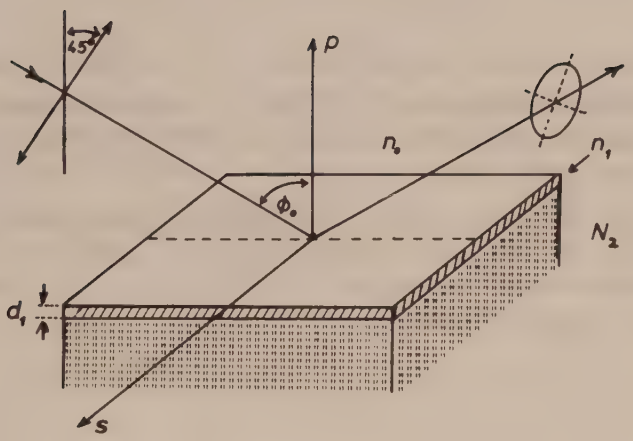


Fig.5 Definition der Richtungen p und s parallel und senkrecht zur Einfallsebene

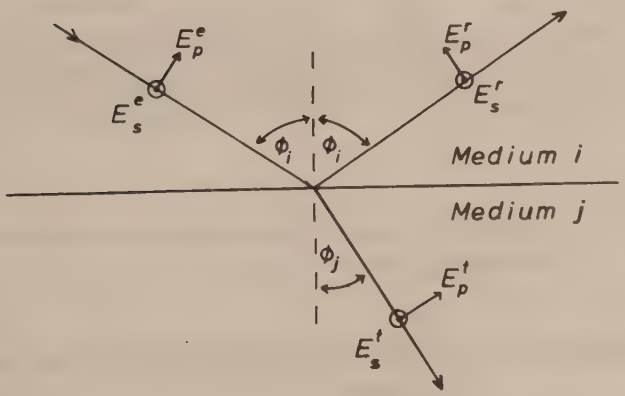


Fig.6 Definition der Komponenten der elektrischen Feldvektoren

(3) $$r_p \rightarrow r_p \, e^{i\delta_p}$$

(4) $$r_s \rightarrow r_s \, e^{i\delta_s}$$

wobei die Phasensprünge δ_p und δ_s beliebige Werte annehmen können. Daraus ergibt sich die elliptische Polarisation des Lichts.

Bei der Reflexion an einer filmbedeckten Oberfläche setzt sich das reflektierte Licht,wie in Fig.7 gezeigt,aus unendlich vielen Teilwellen I , II , III , ... zusammen, die sich kohärent überlagern.

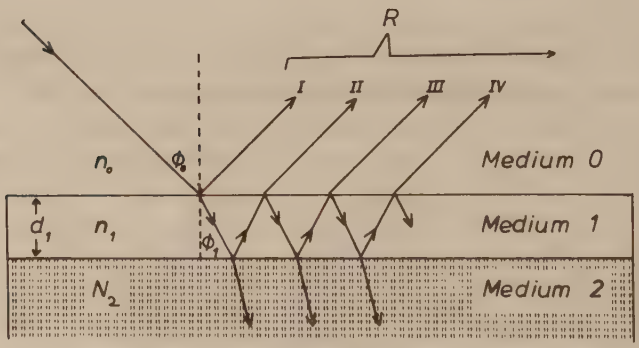


Fig. 7 Reflexion an einer schichtbedeckten Oberfläche. Überlagerung der Teilwellen.

Unter Berücksichtigung der Transmissionskoeffizienten

(5) $$t_p^{01} = \frac{2\, n_o \cos \phi_0}{n_1 \cos \phi_0 + n_o \cos \phi_1}$$

$$(6) \qquad t_s^{01} = \frac{2\, n_o \cos \phi_o}{n_o \cos \phi_o + n_1 \cos \phi_1}$$

an der Grenzfläche 01 und der Reflexionskoeffizienten (1) , (2) an den Grenzflächen 01 und 12 ergeben sich die Reflexionskoeffizienten R für das in Fig. 7 dargestellte System zu :

$$(7) \qquad R_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{-iD_1}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{-iD_1}}$$

$$(8) \qquad R_s = \frac{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{-iD_1}}{1 + r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{-iD_1}} \qquad \text{mit}$$

$$(9) \qquad D_1 = \frac{720^o\, n_1\, d_1 \cos \phi_1}{\lambda}$$

Die Koeffizienten R in (7) und (8) sind also ebenfalls komplexe Größen,die sich in die Form

$R = |R| \cdot e^{i\delta}$ bringen lassen.

In der Ellipsometrie rechnet man mit den Winkeln Ψ und Δ , die mit den Reflexionskoeffizienten R_p und R_s in folgendem Zusammenhang stehen : (vergleiche dazu Fig. 8)

$$(10) \qquad \Psi = \arctan \frac{|R_p|}{|R_s|}$$

$$(11) \qquad \Delta = \delta_p^r - \delta_s^r$$

Diese Gleichungen führen zur "Grundgleichung der Ellipsometrie" :

$$(12) \qquad \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \frac{|R_p|}{|R_s|} \cdot e^{i(\,\delta_p^r - \delta_s^r\,)}$$

Bei der Messung werden die Winkel α und γ bestimmt,wobei

(13) $\gamma = \text{arc tan } \frac{b}{a}$ ist.

Die Winkel Ψ und Δ können dann aus den Beziehungen

(14) $\cos 2\Psi = \cos 2\alpha \cdot \cos 2\gamma$ und

(15) $\tan \Delta = \pm \frac{\tan 2\gamma}{\sin 2\alpha}$ berechnet werden ,

wobei in (15) das Pluszeichen für links- , das Minuszeichen für rechtsdrehende Ellipsen einzusetzen ist .

2.3. Die Analyse elliptisch polarisierten Lichts

Bestimmt werden müssen die Richtung der Halbachsen der Schwingungsellipse sowie ihre Elliptizität.In den Experimenten wurde das in Fig.9 dargestellte Verfahren angewendet.

In einem ersten Schritt fällt das an der Probe reflektierte Licht direkt auf den Analysator;er wird auf eine Stellung A_1 eingestellt,bei der die ihn durchdringende Intensität ein Minimum erreicht.Damit ist die Lage der Halbachsen der Schwingungsellipse,also der Winkel α bestimmt.Die Einstellung von A_1 sollte mit einer Genauigkeit von $0{,}01^\circ$ bis $0{,}02^\circ$ erfolgen.Erreicht wird sie durch die Verwendung eines Faraday - Modulators unmittelbar vor dem Analysator in Verbindung mit Lock - in - Technik bei der Verarbeitung des Detektorsignals.

Zur Bestimmung der Elliptizität wird in einem zweiten Schritt die Phasenschiebung zwischen der p- Komponente und der s- Komponente rückgängig gemacht,die bei der Reflexion an der Probe entstanden war.Dazu bringt man eine $\frac{\lambda}{4}$ - Platte als Sénarmont - Kompensator zwischen Probe und Analysator und justiert sie so ein,daß ihre Hauptachsen parallel zu den Hauptachsen der Schwingungsellipse verlaufen.Den so eingestellten Kompensator verläßt das Licht

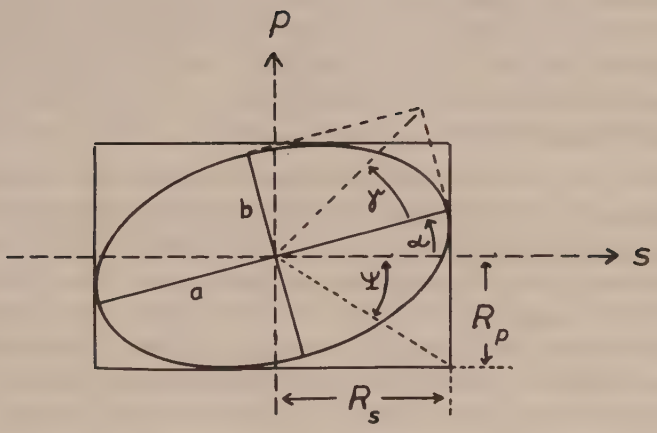


Fig. 8 Definition der Winkelgrößen α , γ und Ψ

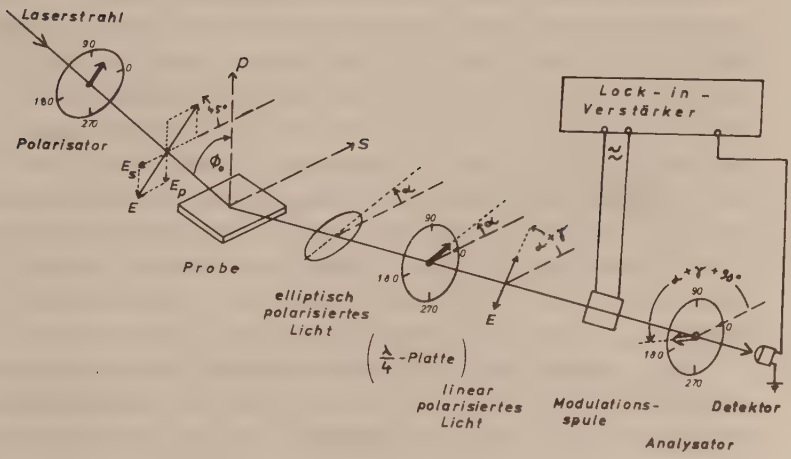


Fig. 9 Ellipsometeranordnung zur Messung der Winkel α und γ

linear polarisiert,wobei sein E - Vektor mit der großen Halbachse der Schwingungsellipse den Winkel γ bildet . Wird also nach richtig justiertem Kompensator der Analysator auf die Stellung A_2 gedreht,in der er kein Licht mehr durchläßt,erhält man den Winkel γ als Differenz der beiden Einstellungen : $\gamma = A_2 - A_1$.

Möglich ist auch ein abgewandeltes Verfahren,bei dem der Kompensator stets im Strahlengang verbleibt und fest auf $\pm 45^{\circ}$ zur Einfallsebene gestellt wird.Man verdreht dann gleichzeitig Polarisator und Analysator,bis kein Licht mehr den Analysator durchdringt.Aus diesen beiden Winkeleinstellungen für A und P lassen sich Ψ und Δ berechnen. Dieses zweite Verfahren eignet sich besonders für automatisierte Ellipsometer,bei denen Servomotore durch gleichzeitiges Verstellen von Polarisator und Analysator den Nullabgleich herstellen.Bei Handbedienung ist das erstbeschriebene Verfahren besser geeignet und wurde in dieser Arbeit ausschließlich verwendet.
Um systematische Fehler auszuschalten,wurde jeder Meßwert im Vier-Zonen-Verfahren ermittelt.Dabei wird das einfallende Licht einmal unter 45° und einmal unter 135° zur Einfallsebene linear polarisiert und jeweils der Winkel α bestimmt.Dadurch eliminiert sich ein denkbarer Fehler bei der Festlegung der Einfallsebene.Der Winkel γ wird dadurch doppelt bestimmt,daß einmal die "schnelle" und einmal die "langsame" Hauptachse der $\frac{\lambda}{4}$ - Platte parallel zur großen Halbachse der Schwingungsellipse gestellt wird. Dadurch eliminiert sich der Fehler,der dadurch entsteht, wenn die $\frac{\lambda}{4}$ - Platte die Phase nicht exakt um den Wert $\delta = 90^{\circ}$ schiebt.Die Phasenschiebung der für diese Arbeit benützten Platte wurde zu $89{,}59^{\circ} \pm 0{,}05^{\circ}$ bestimmt;die Anwendung des Vier-Zonen-Verfahrens war also unumgänglich.

2.4. Die Bestimmung optischer Konstanten

Sind der Einfallswinkel ϕ_o und die Parameter Ψ und Δ durch Messung bestimmt, kann der komplexe Brechungsindex $N_2 = n_2 - ik_2$ eines Substrats bestimmt werden. Ditchburn [4] gab 1955 die folgenden Formeln an :

$$(16) \quad n_2^2 - k_2^2 = \frac{\sin^2\phi_o \cdot \tan^2\phi_o \cdot (\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \cdot \sin\Delta)}{(1 + \sin 2\Psi \cdot \cos\Delta)^2} + \sin^2\phi_o$$

$$(17) \quad 2 n_2 k_2 = \frac{\sin^2\phi_o \cdot \tan^2\phi_o \cdot \sin 4\Psi \cdot \sin\Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cdot \cos\Delta)^2}$$

Die Bestimmung des reellen Brechungsindex n_2 eines Dielektrikums ist als Sonderfall mit eingeschlossen : Gleichung (17) verschwindet, aus Gleichung (16) kann n_2 direkt bestimmt werden.

Befindet sich auf dem Substrat eine zusätzliche Deckschicht, so erhält man statt der richtigen Werte n_2 und k_2 sogenannte Pseudokonstante $\overline{n_2}$ und $\overline{k_2}$, die im allgemeinen zu kleine Werte ergeben.
Neal und Fane [5] z.B. geben Werte für Aluminiumoxid auf Aluminium an. Danach ergeben sich bei einer Oxidschicht von lediglich 1 nm Dicke Pseudokonstante $\overline{n_2} = 1{,}33$ und $\overline{k_2} = 5{,}87$ statt $n_2 = 1{,}45$ und $k_2 = 6{,}12$.
($\lambda = 549$ nm ; $\phi_o = 63{,}85^o$)
Bei einer Aluminiumoberfläche, die längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt war, weichen somit die Pseudokonstanten um mindestens 10% für k_2 und um 20% für n_2 von den wahren optischen Konstanten ab. Die Bestimmung optischer Konstanten ist deshalb nur unter U H V - Bedingungen sinnvoll.

2.5. Bestimmung von Brechungsindex n_1 und Schichtdicke d_1 auf einem bekannten Substrat - Näherungsverfahren .

Die Gleichungen (7) bis (9) sind exakte Gleichungen , lassen sich aber nicht explizit nach n_1 und d_1 auflösen. Die exakte Lösung erfordert die Berechnung der Parameter Ψ und Δ für alle denkbaren Werte von n_1 und d_1 und den Vergleich mit den Meßwerten.Für Schichtdicken $d_1 \geq 10$ nm ist dies die einzige verläßliche Methode.Für sehr dünne Schichten,d.h. für $d_1 \leq 5$ nm (< 10 nm) kann man eine lineare Näherung angeben.Danach ändern sich die Parameter Ψ und Δ entsprechend den Beziehungen

(18) $$\Delta = \Delta_o - \alpha d_1$$

(19) $$\Psi = \Psi_o + \beta d_1$$

wobei Ψ_o und Δ_o die Werte der schichtfreien Oberfläche sind. Bereits Drude [2] gab Gleichungen für α und β an , wobei er von Reihenentwicklungen der Gleichungen (7) bis (9) ausging und nur lineare Glieder in $\frac{d_1}{\lambda}$ berück - sichtigte.
Bessere Werte sind in Arbeiten von Archer [6), 7)] ent - halten;für Vakuum als umgebendes Medium,also für $n_o = 1$ lauten sie :

(20) $$\alpha = \frac{720^o \cos \phi_o \sin^2 \phi_o \, (n_1^2 - 1)}{\lambda} \cdot \times$$

$$\times \frac{(n_1^{-2} - a)\{\cos^2 \phi_o - a + \sin^2 \phi_o \, (a^2 - a'^2)\} + a'^2 (1 - 2a \sin^2 \phi_o)}{\{\cos^2 \phi_o - a + \sin^2 \phi_o \, (a^2 - a'^2)\}^2 + a'^2 (1 - 2a \sin^2 \phi_o)^2}$$

(21) $$\beta = \frac{360^o \sin 2\Psi_o \cos \phi_o \sin^2 \phi_o \, (n_1^2 - 1) \, a'}{\lambda} \times$$

$$\times \frac{(n_1^{-2} - a)(1 - 2a \sin^2 \phi_o) - \{\cos^2 \phi_o - a + \sin^2 \phi_o \, (a^2 - a'^2)\}}{\{\cos^2 \phi_o - a + \sin^2 \phi_o \, (a^2 - a'^2)\}^2 + a'^2 (1 - 2a \sin^2 \phi_o)^2}$$

Die benützten Abkürzungen a und a' bedeuten dabei :

$$(22) \qquad a = \frac{n_2^2 - k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^2}$$

$$(23) \qquad a' = \frac{2\, n_2 k_2}{(n_2^2 + k_2^2)^2}$$

d.h. α und β sind Funktionen von ϕ_o , n_o , n_1 , N_2 , λ , Ψ_o .

Die Formeln (18) und (20)ergeben bei bekanntem n_1 zuverlässige Ergebnisse;dagegen sind die Gleichungen (19) und (21) oft ungenau und bedürfen der Nachprüfung,wenn gleichzeitig n_1 und d_1 bestimmt werden sollen.Burge und Bennett [8] vergleichen die Näherungen von Drude und Archer mit der exakten Lösung für Al_2O_3 auf Al und für SiO_2 auf Si.Während für Al_2O_3 auf Al die Abweichung zwischen den Näherungen und der exakten Lösung für Schichtdicken $d_1 \leq 5$ nm noch unter 15% liegen,sind beide Näherungen für SiO_2 auf Si völlig unbrauchbar.
Saxena [9] versuchte anstelle der linearen Näherungen von Drude oder Archer eine quasiquadratische Näherung. Ausgehend von der linearen Gleichung

$$(24) \qquad \frac{\tan \Psi}{\tan \Psi_o} \cdot e^{i(\Delta - \Delta_o)} = 1 + c_\Psi \cdot d_1 - i\, c_\Delta \cdot d_1 \quad ,$$

die er in Realteil und Imaginärteil

$$(25) \qquad \frac{\tan \Psi}{\tan \Psi_o} \cdot \cos(\Delta - \Delta_o) = 1 + c_\Psi \cdot d_1$$

$$(26) \qquad \frac{\tan \Psi}{\tan \Psi_o} \cdot \sin(\Delta - \Delta_o) = - c_\Delta \cdot d_1$$

aufspaltet,gelangt er,da $c_\Psi \cdot d_1 \ll 1$ ist,durch Division von (26) durch (25) zu der Beziehung

$$(27) \qquad \tan(\Delta - \Delta_o) = - c_\Delta \cdot d_1$$

und,da $\Delta - \Delta_o$ klein ist,zu

(28) $\Delta - \Delta_o = - c_\Delta \cdot d_1$,

also zu der gleichen Beziehung wie Archer,da die Konstanten α von Archer und c_Δ von Saxena gemäß

(29) $\alpha = \frac{180^o}{\pi} \cdot c_\Delta$ zusammenhängen .

Werden die Gleichungen (25) und (26) quadriert und dann addiert,so erhält man wegen $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ die Beziehung

(30) $$\frac{\tan^2 \Psi}{\tan^2 \Psi_o} = 1 + 2c_\Psi \cdot d_1 + c_\Psi^2 \cdot d_1^2 + c_\Delta^2 \cdot d_1^2$$

Saxena vereinfacht unter der Voraussetzung $c_\Psi \ll 1$ die Gleichung (30) über

(31) $$\frac{\tan^2 \Psi}{\tan^2 \Psi_o} - 1 = c_\Delta^2 \cdot d_1^2$$

und unter der Voraussetzung,daß $\Psi - \Psi_o$ klein ist,weiter zu

(32) $$\Psi - \Psi_o = \frac{45^o}{\pi} \cdot \sin 2\Psi_o \cdot c_\Delta^2 \cdot d_1^2 \quad .$$

Bereits der Schritt von (30) zu (31) ist jedoch problematisch,da $2c_\Psi \cdot d_1 \geq c^2 \, d_1^2$ sein kann.
Vernachlässigt man in (30) nur den in der Tat kleinen Ausdruck $c_\Psi^2 \cdot d_1^2$, so erhält man

(33) $$\frac{\tan^2 \Psi}{\tan^2 \Psi_o} = 1 + 2 \cdot c_\Psi \cdot d_1 + c_\Delta^2 \cdot d_1^2$$

und daraus

(34) $$d_1 = \frac{- c_\Psi + \sqrt{c_\Psi^2 - c_\Delta^2 \cdot \left(1 - \frac{\tan^2 \Psi}{\tan^2 \Psi_o} \right)}}{c_\Delta^2}$$

Analog zu (29) ist der Zusammenhang zwischen β und c_Ψ :

(35) $$\beta = \frac{90^{o}}{\pi} \cdot \sin 2\Psi \cdot c_{\Psi}$$

Gleichung (32) nach Saxena ergibt eine deutliche Verbesserung für SiO_2 auf Si; im Falle von Al_2O_3 auf Al sind jedoch die Gleichungen (32) nach Saxena und die abgewandelte Gleichung (34) ungenauer als die Gleichungen (19) und (21) nach Archer. Tabelle 1 soll die Unterschiede verdeutlichen:
In den Spalten // 2 // und // 3 // sind für die in Spalte // 1 // angegebenen Dicken d die Werte Ψ und Δ angegeben, die Neal und Fane [5] bei einer Wellenlänge $\lambda = 549$ nm und einem Einfallswinkel $\phi_o = 63{,}85^{o}$ für Al_2O_3 ($n_1 = 1{,}635$) auf Al ($N_2 = 1{,}45 - 6{,}12\,i$) errechnet haben, wobei sie von $\Psi_o = 41{,}544^{o}$ und $\Delta_o = 148{,}532^{o}$ ausgehen.
Mit diesen Werten lassen sich die Koeffizienten

$c_{\Psi} = 6{,}34 \cdot 10^{-4}$ nm^{-1} $\quad \beta = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Grad$\cdot$nm^{-1}

$c_{\Delta} = 2{,}48 \cdot 10^{-2}$ nm^{-1} $\quad \alpha = 1{,}42$ Grad$\cdot$nm^{-1}

berechnen. Aus den Spalten // 2 // und // 3 // lassen sich $\Psi - \Psi_o$ beziehungsweise $\Delta - \Delta_o$ entnehmen und daraus Näherungsschichtdicken $\underline{d}$ nach Archer gemäß den Gleichungen (18) und (19) (Spalten // 4 // und // 5 //), nach Saxena (Gleichung (32) , Spalte // 6 //) oder nach der abgewandelten Gleichung (34) (Spalte // 7 //) berechnen.

Der Vergleich zeigt, daß weder die Gleichung (32) nach Saxena noch die vom Autor abgewandelte Gleichung (34) zu befriedigenden Ergebnissen führt. Saxena's quasi - quadratischer Ansatz erscheint somit sehr fragwürdig.

// 1 //	// 2 //	// 3 //	// 4 //	// 5 //	// 6 //	// 7 //
d	Ψ	Δ	d	d	d	d
nm	Grad	Grad	nm (19)	nm (18)	nm (32)	nm (34)
0	41,544	148,532	0	0	0	0
0,5	41,544	147,832	-	0,4925	-	-
1,0	41,563	147,145	1,054	0,978	1,47	0,768
5,0	41,646	141,554	5,661	4,91	3,42	2,541
9,0	41,743	136,187	11,05	8,683	4,77	3,865

Tabelle 1
Vergleich verschiedener Näherungsformeln für die Schichtdicke d_1 von Al_2O_3 auf Al bei $\lambda = 549$ nm und $\phi_o = 63,85^o$

2.6. Der Aufbau des Ellipsometers

Das Meßprinzip ist bereits in Fig. 9 erklärt. Zum Bau eines Ellipsometers sind folgende Bauteile notwendig,die in den nächsten Abschnitten diskutiert sind.

a) Eine Lichtquelle,die ein monochromatisches,paralleles Strahlbündel liefert.
b) Zwei Polarisatoren,die als Polarisator beziehungsweise als Analysator dienen und in Teilkreisen hoher Genauigkeit montiert sein müssen.
c) Ein Kompensator,der ebenfalls in einem Teilkreis hoher Genauigkeit montiert sein muß.
d) Eine Modulationsspule.
e) Eine Photozelle mit nachgeschalteter Meßeinheit.

a) Die Lichtquelle

Als Lichtquelle wurde ein Helium - Neon - Laser gewählt ; damit stand ein optimal paralleler Strahlengang und eine scharf definierte Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm zur Verfügung.

Der eingesetzte Metrologic Laser Typ MV 939 hatte eine Ausgangsleistung von 2,2 mWatt und eine Strahldivergenz von 0,8 mRad.
Zur Vermeidung von Depolarisationen sollte der Laserstrahl Polarisator,Kompensator,Modulationsspule und Analysator exakt unter dem Einfallswinkel $\emptyset = 0$ treffen.Vor allem die am Polarisator reflektierte Intensität (4%) fällt dann jedoch wieder in den Laser zurück und führt zu erheblichen Schwankungen dessen Ausgangsleistung.Prinzipiell gilt das auch für Kompensator,Modulationsspule und Analysator;diese sind jedoch so weit vom Laser entfernt mon - tiert,daß bereits bei Einfallswinkeln $\emptyset = 0{,}1^{\circ}$ kein Störeffekt mehr festzustellen ist.Dieser Effekt ermöglicht zwar eine sehr genaue Justierung,macht aber eine Messung unmöglich.
Abhilfe brachte ein teildurchlässiger Spiegel,der,wie in Fig. 10 dargestellt,schräg im Strahlengang zwischen Laser und Polarisator aufgestellt ist.Dadurch wird die in den Laser reflektierte Intensität so gering,daß sie dessen Stabilität nur noch unwesentlich beeinflusst.

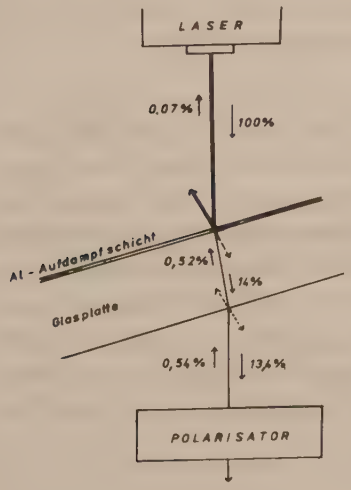


Fig. 10

Teildurchlässiger Spiegel zur Vermin- derung der Rück - kopplung durch am Polarisator reflek- tiertes Licht

Der teildurchlässige Spiegel bewirkt eine erhebliche Verminderung der Intensität,die für das Experiment zur Verfügung steht.Das war vorteilhaft,da bei stark elliptisch polarisiertem Licht die Photodiode ohne Abschwächung bereits im Gebiet der Sättigungsspannung arbeitete und die Bestimmung des Winkels α somit erschwert war.

b) Die Polarisatoren

Als Polarisatoren standen Folien zur Verfügung,für die ein Polarisationsgrad von 99,9995 % angegeben ist. Sie sind in Teilkreise der Firma Zeiss eingebaut,die mit Feintrieben einstellbar sind und eine Noniusablesung von $0{,}005^{\circ}$ ermöglichen.Die absolute Genauigkeit ist jedoch geringer.Schickt man Licht in direktem Strahlengang durch Polarisator und Analysator,so erhält man Auslöschung nicht immer für $A = P \pm 90^{\circ}$, sondern für $A = P \pm 90^{\circ} \pm \delta A$, wobei die Abweichung δA einen Wert von $0{,}05^{\circ}$ annehmen kann. A und P sind die Einstellwerte von Polarisator beziehungsweise Analysator. Absolute Winkelmessungen,aus denen die optischen Konstanten berechnet werden,sind deshalb mit einer Unsicherheit von $0{,}05^{\circ}$ behaftet.Für kleine Winkeländerungen,die durch dünne Deckschichten auf der Oberfläche der Probe hervorgerufen werden,kann eine Ablesegenauigkeit von $0{,}01^{\circ}$ angenommen werden.

c) Der Kompensator

Als Sénarmont - Kompensator wurde von der Firma Bernhard Halle Nachfl. , Berlin,eine 12 x 12 mm große,2 mm dicke $\frac{\lambda}{4}$ - Platte aus Quarzkristall bezogen.Sie ist beidseitig mit Doppelschichten für $\lambda = 633$ nm entspiegelt.Die Genauigkeit des Gangunterschieds ist vom Hersteller mit $\pm$ 0,5 % angegeben.Die Platte ist spannungsfrei in einer Fassung befestigt,welche so an einem Teilkreis montiert ist,daß sie bei Bedarf spielfrei in den Strahlengang geschwenkt werden kann.Der Teilkreis ist identisch mit den bei den Polarisatoren beschriebenen.

d) Die Modulationsspule

Fällt linear polarisiertes Licht,das in Richtung P schwingt, auf einen Analysator,dessen Durchlaßrichtung $A = P + 90^{O}$ ist,müßte im Falle eines idealen Analysators die durchgehende Intensität $I = O$ sein. (Fig. 11 a)
Ein realer Analysator mit einem von 100 % abweichenden Polarisationsgrad läßt noch eine gewisse Restintensität I_{min} passieren. Ähnliche Intensitätsverhältnisse liegen vor,wenn das einfallende Licht schwach elliptisch polarisiert ist und die große Halbachse senkrecht zur Analysatordurchlaßrichtung A steht. (Fig. 11 b)
Ist das einfallende Licht stark elliptisch polarisiert, nimmt I_{min} einen großen Wert an.Der Unterschied zweier Intensitäten I" - I' für eine bestimmte Analysatordrehung δA ist vermindert entsprechend dem Verhältnis der kleinen zur großen Halbachse der Schwingungsellipse. (Fig. 11 c)

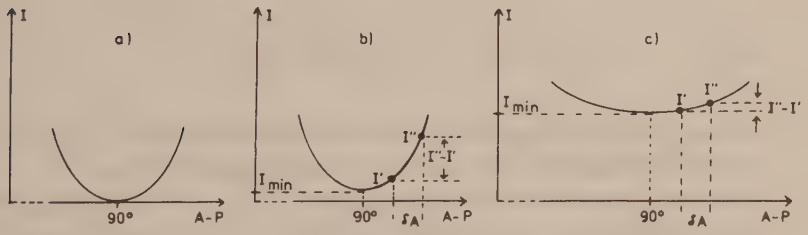


Fig.11 Die vom Analysator durchgelassene Intensität

a) Idealer Analysator,einfallendes Licht linear polarisiert.

b) Realer Analysator,einfallendes Licht linear polarisiert ; idealer Analysator,einfallendes Licht schwach elliptisch polarisiert.

c) einfallendes Licht stark elliptisch polarisiert.

Mißt man die Intensität I in Abhängigkeit von A , läßt sich vor allem bei stark elliptisch polarisiertem Licht die Stellung $A = P + 90^{\circ}$ selbst bei Verwendung einer Lichtquelle extrem konstanter Ausgangsleistung nicht mit der geforderten Genauigkeit ermitteln.
Der Einsatz eines Faraday - Modulators sorgt für Abhilfe. Ein sorgfältig getemperter Glasstab ist,wie in Fig. 12 gezeigt,von einer Spule umgeben,die bei Stromdurchfluß ein homogenes Magnetfeld in Stabrichtung aufbaut.

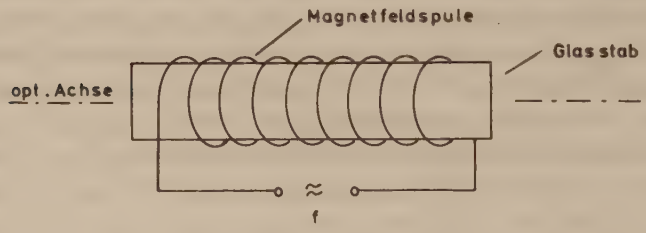


Fig. 12 Die Faraday - Modulationsspule

Schickt man linear polarisiertes Licht längs des Feldes durch den Glasstab,so bewirkt der Faraday - Effekt [10], auch Magnetorotation genannt,eine Drehung der Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts entsprechend Richtung und Stärke des Magnetfeldes.

(36) $$\varepsilon = \omega \cdot l \cdot H$$

ω : Verdetsche Konstante (stoffabhängig)
l : Länge des Glasstabs
H : Magnetfeldstärke

Mit der Stromrichtung ändert sich das Vorzeichen von ε. Wird die Spule von einem Wechselstrom der Frequenz f durchflossen,so verläßt das Licht,das vor dem Modulator eine Schwingungsrichtung α hatte,diesen unter dem Winkel $\alpha + \varepsilon \cdot \sin 2\pi ft$ .Die Intensität hinter dem Analysator ist

somit moduliert mit der Frequenz 2f . Die Lock - in - Technik vergleicht nun,wie in Fig.13 verdeutlicht,die Intensitäten I' und I". Ist I' > I" (A - P < 90^{o}) ,zeigt der Lock - in - Verstärker ein negatives Signal. Ist I' < I" (A - P > 90^{o}) , erhält man ein positives Signal; ist I' = I" (A - P = 90^{o}),so wird das Signal des Lock - in - Verstärkers Null.Die Lock - in - Technik erlaubt also eine Verstärkung des zu I' - I" proportionalen Signals unabhängig von der Größe der Minimumsintensität I_{min} und weitgehend unabhängig von allen Intensitätsschwankungen mit Frequenzen ungleich der Modulationsfrequenz.

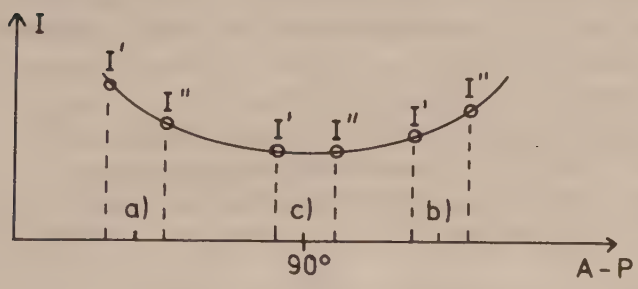


Fig. 13 Erklärung der Signalentstehung durch Modulationsspule und Lock - in - Technik.

e) Detektor und Meßeinheit

Als Detektor wurde eine Photodiode P I N - 1 O D von United Detector Technology bezogen,für die bei $\lambda = 633$ nm eine Empfindlichkeit von o,25 µA / µW ,eine Ansprechzeit von 50 ns und eine maximale Intensität von 50 mW / cm^2 angegeben sind.
Das Signal der Photodiode wurde mit einem " Ithaco Model 391 A Dynatrac T.M. Lock - in - Amplifier " verstärkt. Er lieferte auch die Wechselspannung,die über einen Leistungsverstärker der Modulationsspule zugeführt wurde.Anfänglich

wurden Messungen bei niedrigen Modulationsfrequenzen $20\,s^{-1} < f < 350\,s^{-1}$, $f \neq n \cdot 25\ s^{-1}$, $n = 1,2,3,.....$ versucht,da Strom und Magnetfeld der Spule und somit der Modulationsgrad des Lichts bei konstanter Spannung mit steigender Frequenz abnehmen.Im Verlauf der Arbeiten stellte sich jedoch heraus,daß bei diesen Frequenzen erhebliche Störungen auftraten und daß das beste Signal : Rauschverhältnis bei Frequenzen $2{,}8\ kHz \leq f \leq 2{,}9\ kHz$ zu erreichen war.Das gute Signal : Rausch - Verhältnis,das einen Lock - in - Verstärker auszeichnet,beruht auf der Tatsache, daß er nur Signale eines engen Frequenzbandes $f \pm \Delta f$ verstärkt und daß er das Ausgangssignal über eine einstellbare Meßzeit integriert.Die Einstellung großer Zeitkonstanten am Lock - in - Verstärker macht es jedoch unmöglich, schnellablaufende Vorgänge auf der Schichtoberfläche zu verfolgen.Immerhin erfordert ein Meßpunkt,der im Vier - Zonen - Verfahren erstellt wird,die Einstellung von zwei Polarisator- und vier Kompensatoreinstellungen sowie sechsmaligen Nullabgleich.Dafür war unter optimierten Bedingungen ein Zeitaufwand von 8 bis 10 Minuten erforderlich.

Zur Optimierung von Einstelldauer und Einstellgenauigkeit wurde eine Methode entwickelt,die "Zwei - Zeitkonstanten - Meßverfahren" genannt werden kann.

2.7. Das Zwei - Zeitkonstanten - Meßverfahren

Dieses Verfahren,das in Fig. 14 verdeutlicht ist,nützt die Möglichkeit des Lock - in - Verstärkers aus,seinem eingebauten Anzeigeinstrument ein zweites Meßgerät parallel zu schalten.Das im Lock - in - Verstärker eingebaute RC - Glied R_1C_1 wurde auf eine relativ kleine Zeitkonstante eingestellt : $125\ ms \leq \tau_1 \leq 1\ s$. Die Empfindlichkeit des Verstärkers war so niedrig gewählt,daß das Nutzsignal nur 5 - 10 % des Vollausschlags des Anzeigeinstruments erreichte.Eine Grobeinstellung des Winkels α mit einer Ungenauigkeit von etwa $0{,}2^{\circ}$ war dann innerhalb weniger

Sekunden auch bei Störsignalen möglich,die auf dem Anzeigeinstrument einen wesentlich größeren Ausschlag als das Nutzsignal ergaben.Über ein zweites RC - Glied R_2C_2 mit $\tau_2 \simeq 5 \cdot \tau_1$ war ein Oszilloscop angeschlossen,dessen Empfindlichkeit 10 - 20 mal höher eingestellt war als die des Lock - in - Verstärkers. Durch gleichzeitiges Beobachten des schnellreagierenden Anzeigeinstruments im Lock - in - Verstärker und der Spannungsanzeige am Oszilloskop in Abhängigkeit der Analysatorstellung gelang es im allgemeinen,den Winkel α nach 10 - 20 Sekunden mit einer Genauigkeit von $0{,}02^{\circ}$ abzulesen. Bei Einstellung des Winkels γ steigt das Signal in Abhängigkeit der Analysatorstellung schneller an und war meist in 5 - 10 Sekunden mit der geforderten Genauigkeit zu bestimmen.

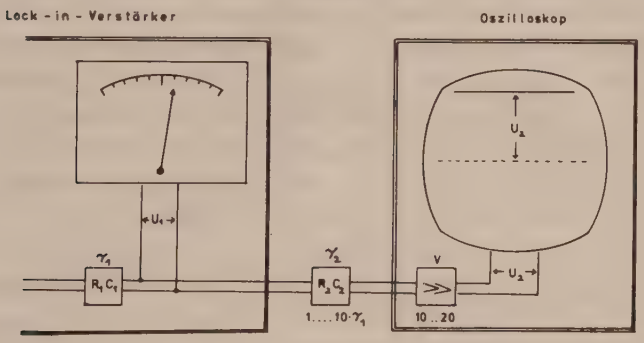


Fig. 14 Zwei - Zeitkonstanten - Meßverfahren

Das Zwei - Zeitkonstanten - Meßverfahren ist immer dann hilfreich,wenn eine bestimmte Anzeige des Meßgeräts (hier U = O) durch Variation eines Versuchsparameters bei ungünstigem Signal : Rauschverhältnis eingestellt werden soll.

3. Die Aufdampfapparatur

Für die Experimente stand eine Ganzmetall - Aufdampfapparatur BA 350 U der Firma Balzers A.G. , Liechtenstein zur Verfügung,die den Erfordernissen der Ellipsometrie angepaßt wurde und in Fig.15 dargestellt ist.
Der Pumpsatz besteht aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe (1) mit einem Saugvermögen von 37 m^3 / h und einer Turbomolekularpumpe (2) mit einem Saugvermögen von 935 m^3 / h . Zusätzlich eingebaut sind eine Titan - Sublimationspumpe (3) , ein großflächiges Tiefkühlbaffle (4) und eine Meissnerfalle (5).Sie bewirken ein hohes Saugvermögen für chemisch aktive Gase und für kondensierbare Dämpfe.Ein Federbalg (9) mindert die Übertragung von Schwingungen vom Pumpsatz auf den Rezipienten.Zur Verdampfung stehen eine Elektronenstrahlverdampfungsquelle (11) und eine thermische Aufdampfquelle (12) zur Verfügung;für die Verdampfung von Beryllium wurden Schiffchen aus Tantal eingesetzt.Ein Schwingquarzschichtdickenmeßgerät (17) ermöglichte die Kontrolle von Aufdampfrate und Schichtdicke. Die Messung des Drucks erfolgte mit einer Bayard - Alpert - Röhre (10),die Analyse des Restgases mit einem Quadrupolmassenspektrometer (19) .
Ein handgeregeltes Gaseinlaßventil (18) ermöglichte gleichermaßen die Einstellung einer gewünschten Leckrate für ein spezielles Gas wie die Belüftung des Rezipienten. Als Dichtungselemente dienen bei ihm eine scharfe Kupferschneide,die gegen eine polierte Saphirscheibe gepreßt wird.
Die Anlage ist ausheizbar.Die Meßgeräte,das Dosierventil sowie die Strom- und Meßdurchführungen sind golddrahtgedichtet und könnten bis 450°C ausgeheizt werden.Wegen des Permanentmagneten der Elektronenstrahlverdampfungsquelle ist die Ausheiztemperatur jedoch auf 250°C begrenzt. Ein indirekter Kühlkreislauf mit Wasser von 80°C schützt den Vitonring des Hauptflansches (20) vor Gasabgabe und Zerstörung während des Ausheizens.Die Durchlaßfenster (15) für den Laserstrahl werden in gleicher Weise geschützt.

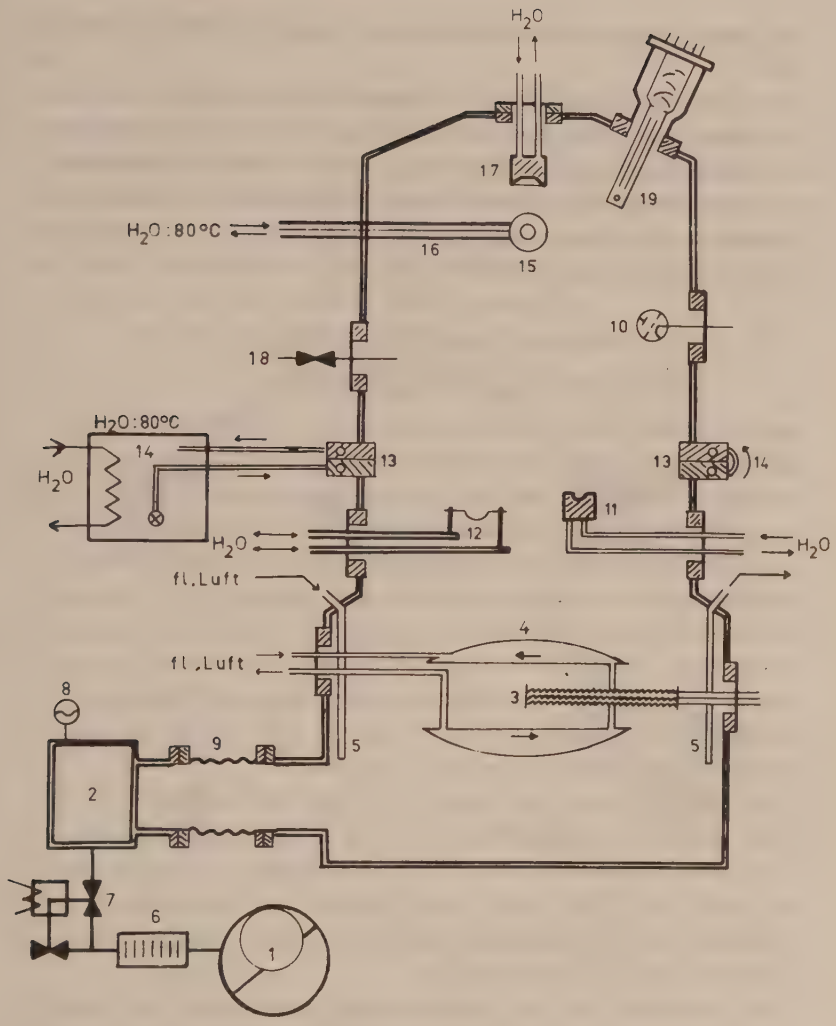


Fig. 15 U H V - Aufdampfapparatur

1 Drehschieberpumpe , 2 Turbomolekularpumpe , 3 Titan-sublimationspumpe , 4 Tiefkühlbaffle , 5 Meissnerfalle 6 Ölfilter , 7 Ventilblock , 8 Pirani - Meßzelle , 9 Wellen-balg , 10 Bayard - Alpert - Röhre , 11 Elektronenstrahlver - dampfungsquelle , 12 Thermische Verdampfungsquelle 13 Hauptflansch , 14 Indirekter Kühlkreis , 15 Quarzfenster für Laserstrahl mit 16 Kühlung , 17 Schwingquarzschicht-dickenmeßgerät , 18 Gasdosierventil , 19 Massenspektro - meter mit SEV .

Federbalg und Turbomolekularpumpe sind bis 120°C ausheizbar.
Die Aufdampfapparatur steht wegen der Giftigkeit von Beryllium in einem Speziallabor.Beim Öffnen der Apparatur und beim Umgang mit Beryllium sowie mit Berylliumpräparaten wurden die erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen eingehalten,um ein Einatmen der Dämpfe und eine Kontamination des Labors zu vermeiden.

3.1. Die Anpassung der Aufdampfapparatur an die Erfordernisse der Ellipsometrie

Hohe Anforderungen sind an die Fenster zu stellen,durch welche das polarisierte Licht in den Rezipienten eintritt und nach Reflexion an der Probe aus dem Rezipienten heraus in die Meßeinheit fällt.Käufliche UHV - Schaugläser z.B. aus Corning 7056 verändern den Polarisationszustand durchgehenden Lichts erheblich und sind somit völlig unbrauchbar.Auch wahlweise angebotene Saphir - Fenster eignen sich nicht.Beste Ergebnisse brachten schließlich ausgesuchte Scheiben aus "reinem durchsichtigem Quarzglas HOMOSIL , beidseitig poliert",die von der Firma Heraeus Quarzschmelze,Hanau bezogen wurden.
Zum Eintritt des Laserstrahls in den Rezipienten ist eine Scheibe mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 5 mm eingesetzt.Die Austrittsfenster sind Scheiben mit 20 mm Ø und 8 mm Dicke.Ihre Montage in Flanschen,das Dichtprinzip und die Lage der Flansche am Rezipienten sind in Fig. 16 dargestellt.
Die Flansche sind aus V2A - Stahl hergestellt;die Abdichtung zum Vakuum übernehmen Viton - O - Ringe,gegen welche die Platten vom äußeren Luftdruck gepresst werden.Diese Art der Dichtung vermeidet weitgehend ungleichmäßige Kräfte auf die Quarzscheiben,die zu spannungsbedingter Doppelbrechung der Fenster und somit zu Fehlmessungen führen würde.Die Kontrolle mit dem Massenspektrometer

und Helium als Testgas zeigte eine einwandfreie Dichtung an.

ZumSchutz der Quarzgläser und der Dichtringe sind die Flansche der Fenster von Kühlrohren umgeben,mit denen die Temperatur dieser kritischen Stellen während des Ausheizens auf ca. 80°C stabilisiert werden kann.Eine Temperaturstabilisierung der Fenster während des Messens wäre möglich, ist bei Quarzgläsern und den üblichen Temperaturschwankungen des Labors jedoch nicht notwendig.

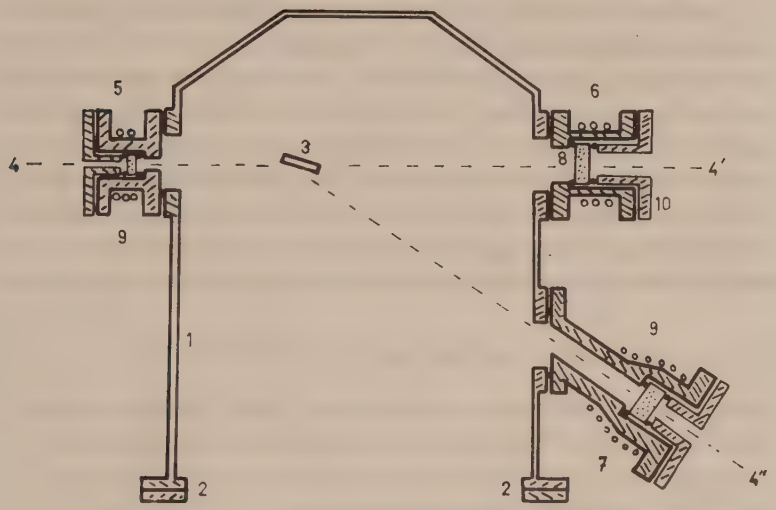


Fig. 16 Ein- und Ausblickfenster am Rezipienten; Probenlage

1 Rezioient,obere Hälfte
2 Hauptflansch
3 Probe
4 einfallender Laserstrahl
4' ausfallender Laserstrahl bei entfernter Probe
4" reflektierter Laserstrahl
5 Einblickfenster
6 Ausblickfenster bei direktem Strahlengang
7 Ausblickfenster bei Messung
8 Quarzglas
9 Kühlrohre
10 Fixierung der Quarzplatte

3.2. Der Einfallswinkel φ_o

Der Einfallswinkel ist durch die Konstruktion von Ein - blick- und Ausblickfenster des Meßstrahls festgelegt auf $73{,}0^\circ \leq \varphi_o \leq 73{,}2^\circ$. Der Winkel φ_o wurde bei jeder Meßreihe neu bestimmt,wobei die Ungenauigkeit $\delta\varphi_o < 0{,}05^\circ$ beträgt.

3.3. Schwingungsdämpfung

Die von der Turbomolekularpumpe ausgehenden Schwingungen werden durch den Wellenbalg weitgehend absorbiert und stören die Messungen nicht.Die Vorpumpe,die ursprünglich mit der Turbomolekularpumpe in einem Pumpstand vereinigt war, mußte ausgebaut und separat aufgestellt werden,um Erschütterungen von Rezipient und Probenhalterung fernzuhalten.Gebäudeschwingungen machten sich nur unter ungünstigen Bedingungen bemerkbar;der Einbau besonderer Schwingungsdämpfer war deshalb nicht erforderlich.

3.4. Vakuum , Restgasanalyse

Wurde die Anlage ca. 12 Stunden bei 200°C ausgeheizt,erreichte sie bei Kühlung mit flüssiger Luft einen Druck $p \leq 8 \cdot 10^{-7}$ Pa , die Titansublimationspumpe verringerte den Druck innerhalb einer Minute auf $p \leq 10^{-7}$ Pa.

Die Restgasanalyse mit dem Massenspektrometer ergab als wesentliche Komponenten Ionen mit folgenden Masse : Ladungsverhältnissen:

m:e	1	2	12	16	28	32	44
	H	H_2	C	O , CH_4	N_2 , CO	O_2	CO_2

Den höchsten Partialdruck hatte dabei der Wasserstoff (H_2)

Aus der Größe und dem Verhältnis der Partialdrücke m : e = 28 und m : e = 32 konnten ein eventuell vorhandenes Leck und der Anteil von CO erkannt werden.

Die Partialdrücke aller nicht aufgeführten Komponenten lagen um ein bis zwei Größenordnungen unter denen der oben genannten.Der verschwindend geringe Anteil an Kohlenwasserstoffen wurde dadurch erreicht,daß die Apparatur unmittelbar nach dem Abschalten der Turbomolekularpumpe mit trockenem gereinigtem Stickstoff oder Sauerstoff auf einen Druck $p \geq 5 \cdot 10^{3}$ Pa geflutet wurde,wodurch ein Rückströmen von Ölmolekülen aus den Pumpen verhindert wird.

Bei jedem Wechsel von Probe und Aufdampfmaterial muß der Hauptflansch geöffnet werden.Ohne Ausheizen ist danach nur ein Druck 10^{-4} Pa > p > 10^{-5} Pa erreichbar,der,wie die Restgasanalyse zeigt,fast ausschließlich von Wassermolekülen herrührt. (m : e = 18)
In der UHV - Technik verhindert man normalerweise feuchter Laborluft den Zutritt zum Rezipienten dadurch,daß man durch ein Ventil trockenen Stickstoff einströmen läßt und so einen geringen Überdruck erzeugt.Bei einer mit Giftstoffen verseuchten Anlage verbietet sich jedoch diese Möglichkeit.

3.5. Verdampfungsquellen

Zur Herstellung der Berylliumschichten wurde die thermische Verdampfungsquelle mit widerstandsgeheizten Tantalschiffchen benützt.Tantal wird von Beryllium gut benetzt; die beiden Metalle reagieren nicht miteinander [11),12)] .
Zur Herstellung undurchsichtiger Berylliumschichten ist die Elektronenstrahlverdampfungsquelle ungeeignet,da wegen ihres begrenzten Fassungsvermögens keine Schichten ausreichender Dicke hergestellt werden können.Mit der Elektronenstrahlverdampfungsquelle konnten zusätzlich dünne Dielektrikumsschichten aufgedampft werden,ohne die Apparatur zwischen den beiden Verdampfungen öffnen zu müssen. Somit waren Eichmessungen des Ellipsometers unter definierten Vakuumbedingungen möglich.

3.6. Substrate

Die Berylliumschichten wurden auf Glasplatten der Größe 5 x 5 cm aufgedampft.Bei einigen Versuchen,bei denen das Substrat auf Temperaturen $T \geq 100^{o}C$ erwärmt werden sollte, wurden Silizium - Scheiben mit 51 mm Ø verwendet.
Die Glasplatten waren rückseitig mit einem Sandstrahlgebläse mattiert;bei Eichmessungen an der unbedampften Glasplatte war damit gewährleistet,daß nur solches Licht den Detektor erreichen konnte,das an der Vorderseite der Glasplatte reflektiert wurde.

3.7. Aufdampfmaterial

Als Aufdampfmaterial wurde einmal vakuumdestilliertes Beryllium der Qualität "Pechiney Cr" benützt.Vom Hersteller sind folgende Verunreinigungen angegeben,bei denen es sich um Elemente handelt,deren Gehalt über der Nachweisgrenze von 10 ppm liegt. (Tabelle 2)

Verunreinigung												
C	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	BeO	Be_2C
300	200	50	300	200	880	60	300	300	30	30	3000	1000
max. Gehalt in ppm												

Tabelle 2 Verunreinigungen des Aufdampfmaterials

Nicht angegeben sind Gase,von denen Beryllium ein Vielfaches seines Eigenvolumens aufnehmen kann. D.Korsch [13] berichtet,daß eine 30 nm dicke Berylliumaufdampfschicht mehr als das 40 - fache ihres Eigenvolumens an Gasen aufnehmen kann und zusätzlich etwa $1,3 \cdot 10^{-8}$ Mole H_2O pro cm^2 irreversibel zu adsorbieren in der Lage ist.Erst beim Erhitzen werden diese Gase wieder freigesetzt. Die Restgasanalyse während des Erhitzens und Verdampfens von Be zeigt,daß es sich fast ausschließlich um Wasserstoff (H_2) handelt. Die übrigen,nur schwach vertretenen Komponenten

ermittelte H.Gruner [11] als H , O_2 , N_2 , Cl , CH_4 und C_2H_6 .
Während des Aufdampfens bestimmte der Wasserstoff den Druck im Rezipienten. Das Aufdampfgut wurde zunächst im Schiffchen vorsichtig erwärmt,um einen möglichst großen Teil der gelösten Gase auszutreiben.In der Anfangsphase des Aufdampfens schwankte der Druck p im Bereich zwischen $4 \cdot 10^{-4}$ Pa und $5 \cdot 10^{-5}$ Pa , in der Endphase sank er auf einige 10^{-6} Pa ab.Etwa 15 Minuten nach dem Abschalten der Verdampfungsquelle erreichte der Druck wieder Werte $p < 10^{-6}$ Pa .
Es ist deshalb anzunehmen,daß Dichte,optische Konstanten und weitere Eigenschaften der Schichten sich stetig mit der Tiefe ändern.

3.8. Kondensationsraten ; Dicke der Be - Schichten

Die widerstandsgeheizten Schiffchen wurden so weit erhitzt, daß bei möglichst hoher Kondensationsrate ein Spritzen des Verdampfungsgutes eben noch verhindert wurde.Dabei ergaben sich Kondensationsraten von 10 bis 20 nm pro Minute.
Bei Glas als Substrat konnte das Wachsen der Schichten optisch verfolgt werden ; die Verdampfungsquelle wurde dann abgeschaltet,wenn der Laserstrahl die Schicht nicht mehr durchdringen konnte.Die Messung mit dem Schwingquarz ergab dabei Schichtdicken zwischen 200 nm und 300 nm .
Bei Silizium als Substrat war die optische Kontrolle nicht möglich ; hier wurde das Ende des Aufdampfens mit der Schwingquarzmethode festgelegt.

4. Meßergebnisse

4.1. Bestimmung der optischen Konstanten von Beryllium

Zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex $N_2 = n_2 - ik_2$ wurden diejenigen Schichten herangezogen, welche eine ausreichende Dicke aufwiesen *) und bei gutem Vakuum hergestellt worden waren.
Zur Berechnung von n_2 und k_2 wurden die Formeln (16) und (17) herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Meßreihe	n_2	k_2
Be 2	2,91	2,68
Be 3	2,66	2,45
Be 7	2,51	2,28
Be 8	2,40	2,36
Be 9	2,54	2,39
Be 10	2,73	2,48
Be 12	2,33	2,08
Be 13	2,40	2,22
Be 14	2,97	2,74

Tabelle 3 Meßwerte des Brechungsindex n_2 und des Extinktionsindex k_2 aufgedampfter Berylliumschichten für $\lambda = 632{,}8$ nm .

Die Meßwerte der Reihen Be 2 , Be 12 und Be 14 weichen von den übrigen Werten deutlich ab; sie wurden deshalb bei der Mittelwertbildung nur halb gewichtet. Die so errechneten

---

*) Sind die Berylliumschichten so dünn, daß der Empfänger noch Lichtintensität mitmißt, die an der Grenzfläche Substrat - Beryllium reflektiert wurde, ergibt die formale Auswertung der Ψ- und Δ- Werte nach den Gleichungen (16) und (17) Pseudokonstante, wobei Werte $n_2 > 5$ und $k_2 > 5$ möglich sind .

Mittelwerte mit den zugehörigen mittleren quadratischen Fehlern betragen :

$$n_2 = 2{,}58 \pm 0{,}08$$

$$k_2 = 2{,}39 \pm 0{,}07$$

Die optischen Konstanten von Beryllium sind bisher nur von O'Bryan [14] gemessen worden,der bei Landolt-Börnstein [15] sowie bei Azzam und Bashara [16] zitiert wird. Die Messungen wurden ebenfalls an Aufdampfschichten durchgeführt,wobei der Druck $p = 7 \cdot 10^{-4}$ Pa betrug. Dabei arbeitete O'Bryan erstmals nach einem Verfahren, das inzwischen unter der Bezeichnung " Return - Path Type Ellipsometry " bekannt und z.B. bei Kinosita und Yamamoto [17] ausführlich beschrieben ist. O'Bryan gibt die in Tabelle 4 aufgeführten Werte an.

Wellenlänge in nm	n_2	k_2
404,6	2,48	2,20
435,8	2,56	2,23
491,6	2,64	2,25
546,1	2,66	2,36
578,0	2,64	2,27

Tabelle 4 Optische Konstanten von Beryllium in Abhängigkeit der Wellenlänge nach O'Bryan

Für die Wellenlänge $\lambda = 632{,}8$ nm liegen keine Literaturwerte vor.Da die Meßwerte O'Bryans bei $\lambda = 546{,}1$ nm ein Maximum aufweisen,ist eine Extrapolation seiner Werte auf $\lambda = 632{,}8$ nm nicht möglich.
Dennoch kann festgestellt werden,daß die Werte von n_2 gut übereinstimmen. O'Bryans Werte für k_2 liegen jedoch niedriger als die Werte dieser Arbeit;die wahrscheinlichste Erklärung sind Adsorptionsschichten oder Oxidschichten, die bei O'Bryans Vakuumbedingungen unvermeidbar sind.

4.2. Bestimmung der Koeffizienten α und β

Zusätzlich zum Brechungsindex N_2 der Berylliumschicht muß der Brechungsindex n_1 der Oxidschicht bekannt sein. Für kompaktes BeO findet man bei Landolt - Börnstein [18] den Wert $n_1 = 1{,}719$ für $\lambda = 589$ nm. H.Gruner [11] bestimmte den Brechungsindex reaktiv aufgedampfter BeO - Schichten in Abhängigkeit der Wellenlänge λ und der Substrattemperatur durch Messung der Transmission dünner BeO - Schichten auf Glas bei senkrechter Inzidenz und durch Berechnung nach der Methode von B.Bauer.[19] Für $\lambda = 633$ nm ist seinen Diagrammen der Wert $n_1 = 1{,}58$ zu entnehmen, wenn die BeO - schichten auf tiefgekühlten Substraten aufgedampft wurden; befanden sich die Substrate beim Bedampfen auf Zimmertemperatur, ergab sich der Wert $n_1 = 1{,}68$.
Zur Berechnung der Koeffizienten α und β wurde in die Formeln (20) und (21) $n_1 = 1{,}7$ eingesetzt. Eine Abweichung von $\Delta n_1 = \pm 0{,}02$ bewirkt dabei eine Änderung der Koeffizienten bei α um $\pm 1{,}8\%$ und bei β um $\pm 0{,}55\%$.
Entsprechend den unterschiedlichen Werten für n_2 und k_2 ergaben sich bei den einzelnen Berylliumschichten für den Koeffizienten α Werte zwischen $1{,}31^{\circ}\,nm^{-1}$ und $1{,}93^{\circ}\,nm^{-1}$; für den Koeffizienten β Werte zwischen $0{,}31^{\circ}\,nm^{-1}$ und $0{,}39^{\circ}\,nm^{-1}$.
Zur Berechnung von Schichtdicken wurden die individuellen Werte der jeweils betrachteten Berylliumschichten herangezogen.

4.3. Erklärung widersprüchlicher Ψ- und Δ- Werte

Da für $n_1 = 1{,}7$ sowohl $\alpha > 0$ als auch $\beta > 0$ ist, sollte entsprechend den Formeln

(18) $\Delta = \Delta_o - \alpha \cdot d_1$

(19) $\Psi = \Psi_o + \beta \cdot d_1$

das Aufwachsen einer Oxidschicht auf reiner Unterlage einen Abfall des Δ - Wertes bei gleichzeitigem Anstieg des Ψ - Wertes bewirken.

Die Messungen zeigen insofern ein von dieser Erwartung abweichendes Verhalten,als bei mehreren Meßreihen (siehe z.B. Meßreihe Be 9) nach dem Aufdampfen zunächst ein gleichzeitiger Anstieg von Ψ und Δ registriert wurde,wobei nach den bisher dargelegten Vorstellungen der Anstieg von Ψ ein Schichtwachstum,der Anstieg von Δ eine Schichtabnahme bedeuten würde.

Eine zunächst naheliegende Vermutung war,daß sich in der Anfangsphase der Messungen kein Oxid ($n_1 = 1,7$) gebildet hatte,sondern daß die Erhöhung der Werte von Ψ und Δ auf die Adsorption oder Desorption eines Gases mit einem von $n_1 = 1,7$ verschiedenen Brechungsindex zurückzuführen ist.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden für die Meßreihe Be 9 die Koeffizienten α und β sowie deren Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta}$ in Abhängigkeit von n_1 für Werte zwischen $n_1 = 0,6$ und $n_1 = 5,8$ errechnet. Das Ergebnis ist in Fig. 17 dargestellt.

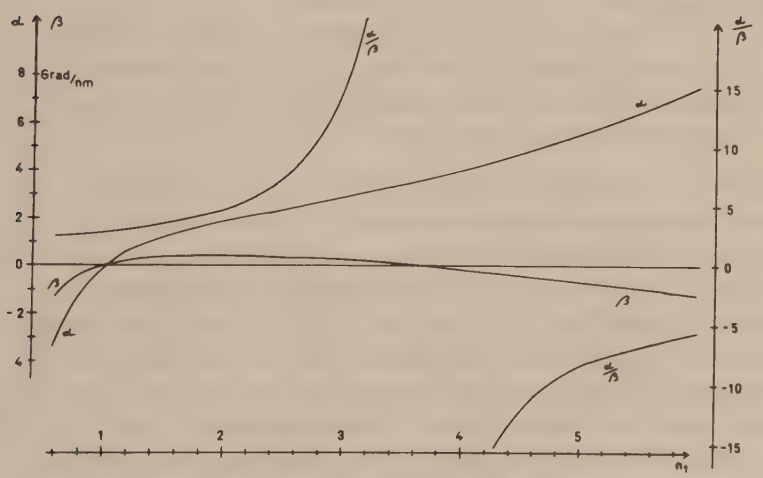


Fig. 17 α,β und $\frac{\alpha}{\beta}$ in Abhängigkeit von n_1 für die Werte $n_2 = 2,54$ und $k_2 = 2,39$ der Meßreihe Be 9

Dabei zeigte sich,daß nur für $n_1 \geq 3,6$ das Verhältnis

$\frac{\alpha}{\beta} < 0$ wird,wie dies bei der Messung beobachtet wurde. Eine quantitative Übereinstimmung würde gar einen Brechungsindex $n_1 \gg 6$ voraussetzen.
Da für den Brechungsindex der Deckschicht ein derart hoher Wert unrealistisch ist,muß angenommen werden,daß die Ψ- und Δ- Werte der im folgenden diskutierten Meßreihen nicht einfach durch Aufwachsen einer einheitlichen und zeitlich unveränderten Oxidschicht auf reinem Substrat gedeutet werden können.
Die genaue Analyse der Vorgänge auf der Oberfläche ist unter diesen Umständen durch Ellipsometrie a l l e i n nicht möglich,da die Zahl der Unbekannten die Zahl der durch Meßwerte gesicherten Gleichungen übersteigt. Hierzu müßten g l e i c h z e i t i g mit den ellipsometrischen Messungen andere Meßverfahren wie z.B. Auger - Spektroskopie oder LEED angewendet werden;dieses war mit der zur Verfügung stehenden Apparatur jedoch nicht möglich.
Vor der Diskussion einzelner Meßreihen werden zunächst einige Überlegungen zu den Vorgängen in den obersten Atomlagen und deren mögliche Auswirkungen auf ellipsometrische Messungen referiert.

Meyer und Bootsma [20] untersuchten die Physisorption und Chemisorption verschiedener Gase auf reinem Silizium. Bei der Physisorption von Xenon verhielten sich Ψ und Δ entsprechend den von Drude entwickelten Vorstellungen: bei einem geringen Anstieg von Ψ wurde Δ deutlich kleiner. Bei der Chemisorption verschiedener Gase zeigten die Δ-Werte das vorausberechnete Verhalten : sie wurden,abhängig vom jeweiligen Gas,kleiner. Ψ dagegen änderte sich um einen größeren Betrag als bei der Physisorption,und zwar mit entgegengesetztem Vorzeichen,wobei die Änderung von Ψ nahezu unabhängig von der Gassorte,jedoch abhängig von der betrachteten Kristallfläche des Siliziums war.Zur Erklärung des anomalen Verhaltens von Ψ betrachteten Meyer und Bootsma drei Modelle (vergl. Fig. 18) und versuchten,

sie mit ihren Meßergebnissen in Einklang zu bringen.

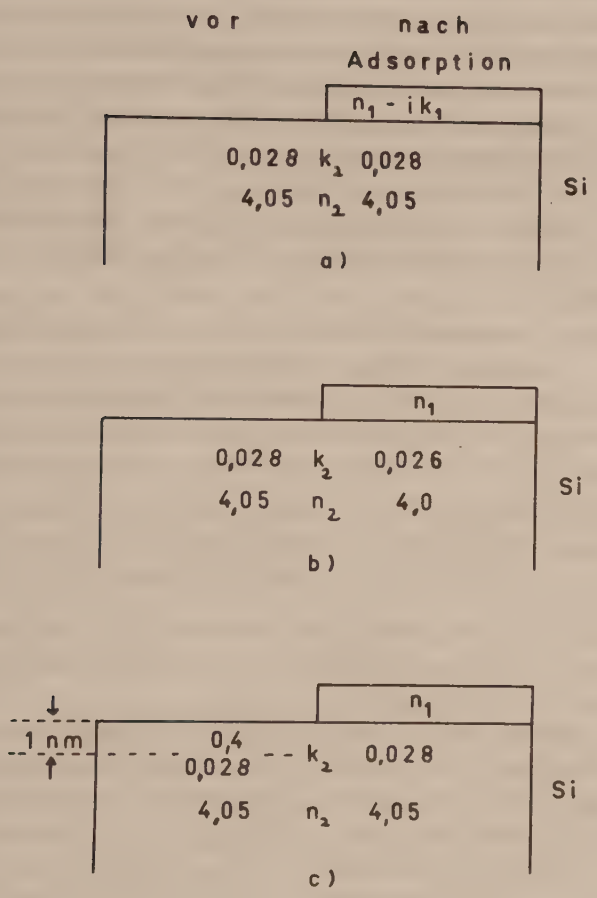


Fig. 18 Erklärung der Ψ-Anomalie nach Meyer und Bootsma

Modell a) Optisch absorbierende Schicht auf unveränderter Unterlage.

Die adsorbierte Schicht ändert nichts an der Siliziumunterlage;der Brechungsindex von Silizium beträgt mit und ohne Adsorptionsschicht gleichbleibend $N_2 = 4,05 - 0,028\,i$. Die Änderung der Ψ- und Δ- Werte wird allein von der Adsorptionsschicht hervorgerufen;die gemessenen Ψ- und Δ-Werte lassen sich durch optisch absorbierende Deckschichten mit komplexem Brechungsindex N_1 erklären,wobei $n_1 < 1$ und $k_1 > 0,5$ angenommen werden muß. Gegen dieses Modell spricht jedoch eine Zunahme der optischen Transmission dünner Siliziumaufdampfschichten bei der Adsorption von Sauerstoff.

Modell b) Änderung der optischen Konstanten der Unterlage als Folge der Chemisorption.

Die beobachtete Ψ - Anomalie läßt sich durch die Annahme erklären,daß der Brechungsindex des Siliziums von $N_2 = 4,05 - 0,028\,i$ auf $N_2' = 4,00 - 0,026\,i$ abnimmt.

Diese Erniedrigung von N_2 müßte jedoch gleichmäßig über die gesamte Eindringtiefe des Lichts gelten,die bei einem Extinktionsindex $k_2 < 0,03$ mehrere Mikrometer beträgt.

Modell c) Annahme einer Übergangsschicht an der reinen Siliziumoberfläche und deren Änderung durch Gasadsorption.

Die vollkommen schichtfreie Siliziumoberfläche zeigt insofern eine Anomalie,als dort ungesättigte Bindungen vorliegen.Diese bedingen eine verstärkte Lichtabsorption, also eine Änderung des Extinktionsindex k_2 in einer etwa 1 nm dicken Übergangsschicht von $k_2 = 0,028$ auf $k_2 = 0,4$, während $n_2 = 4,05$ unverändert bleibt. Bei der Adsorption eines Gases verschwinden die ungesättigten Bindungen ; dadurch nimmt der Extinktionsindex auch in der Übergangsschicht den normalen Wert $k_2 = 0,028$ an.

Die Autoren können ihre Meßergebnisse am besten mit Modell c) in Einklang bringen.

Ob diese Überlegungen auf das System Be - BeO oder das System Be - O_2 zutreffen, ist zweifelhaft, da in Silizium die "gerichtete kovalente Bindung", in Beryllium dagegen die "ungerichtete metallische Bindung" vorherrscht. Bei Beryllium sind deshalb keine freien Valenzen zu erwarten. Zudem zeigt Beryllium im Vergleich zu Silizium eine wesentlich stärkere Lichtabsorption.

Besser geeignet erscheint demgegenüber ein Modell, das von Carroll und Melmed [21] zur Deutung der Adsorption von Sauerstoff an (001) Wolfram benützt wurde.
Sie versuchten zunächst, ihre Meßergebnisse mit der klassischen Ellipsometrie in Einklang zu bringen, d.h., sie nahmen eine dreidimensionale Deckschicht mit komplexem Brechungsindex $N_1 = n_1 \cdot (1 - i \kappa_1)^*$ an. Dabei stellten sie fest, daß sie mit Werten $0{,}01 \leq n_1 \leq 50{,}0$ und $0{,}01 \leq \kappa_1 \leq 28.0$ keinen Brechungsindex N_1 finden konnten, der ihre Meßergebnisse befriedigte.
Ebensowenig konnten die Meßwerte mit der zweidimensionalen Theorie nach Strachan [22] in Einklang gebracht werden, welche einen linearen Zusammenhang von $\delta\Psi$ und $\delta\Delta$ mit dem Bedeckungsgrad Θ und der Oszillatorstärke σ der Ad - Atome herstellt. Das anomale Verhalten vor allem der Ψ - Werte, das auch bei den Messungen dieser Arbeit festgestellt wurde, läßt auf verwickelt ablaufende Vorgänge gleichzeitiger Physisorption und Chemisorption schließen.
Carroll und Melmed vermuten, gestützt auf LEED - Untersuchungen, daß einzelne, zunächst an der Oberfläche des Wolframs angelagerte Sauerstoffatome in die oberste Wolfram - Atomlage eindringen und dabei Wolframatome auf die Oberfläche verdrängen. (Fig. 19) Dieses erste Stadium käme einer einatomaren Oxidschicht gleich, die mit einer halben Monolage Wolframatome belegt ist. Zusätzlich auftreffende Sauerstoffatome können sich dann an den vorher nach oben verdrängten Wolframatomen anlagern, sodaß sich als zweites Stadium eine Oxidschicht von zwei Atomlagen ausbildet.

==========

* Definition : $\kappa = k / n$

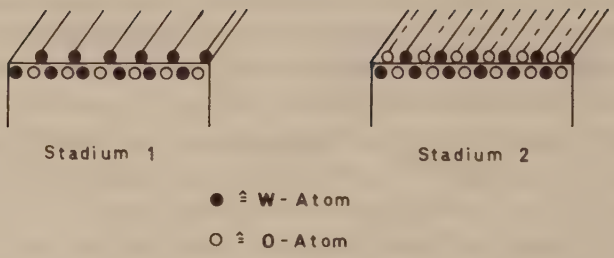


Fig.19 Erklärung der Ψ - Anomalie nach Carroll und Melmed

In der dreidimensionalen Betrachtungsweise nach Drude würde sich diese Strukturänderung in den obersten Netzebenen durch einen Wechsel der Brechungsindizes N_1 und N_2 in diesen obersten Atomlagen während des Adsorptionsvorgangs beschreiben lassen.
Dabei beeinflussen nach Meyer und Bootsma [20] Strukturänderungen im Substrat vor allem die Ψ - Werte, während sich Dickenänderungen hauptsächlich in den Δ - Werten niederschlagen.

4.4. Diskussion einzelner Meßreihen.

Wir betrachten nun die Meßwerte Ψ und Δ einiger Meßreihen in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen.

Zunächst wurden Berylliumschichten untersucht,die bei Zimmertemperatur aufgedampft worden waren und die anschließend,ebenfalls bei Zimmertemperatur,der Einwirkung von gereinigtem Sauerstoff oder normaler Luft ausgesetzt wurden. Die Ergebnisse werden an Hand der Meßreihe Be 7 diskutiert.

4.4.1. Meßreihe Be 7 (Fig. 20)

Der Einfallswinkel betrug $\phi_o = 73{,}15^o$.

Der erste Meßpunkt wurde unmittelbar nach Beendigung des Aufdampfens erstellt,der zweite Meßpunkt 40 Minuten danach. Die Δ - Kurve stieg zwischen diesen beiden Messungen an;dies läßt auf den Abbau einer Schicht schließen. Eine gleichzeitig durchgeführte Restgasanalyse zeigte während des Aufdampfens einen hohen Wasserstoffpartialdruck,der nach Beendigung des Aufdampfvorgangs wieder zurückging. Es ist somit anzunehmen,daß der Anstieg der Δ - Kurve auf die Desorption von Wasserstoff an der Oberfläche zurückzuführen ist. Da der Meßpunkt mit dem höchsten Δ - Wert somit der saubersten Oberfläche entspricht,werden der maximale Δ - Wert und der zugehörige Ψ - Wert als "Nullwerte" Ψ_o und Δ_o für die Berechnung von N_2 , α , β sowie der Schichtdicken d_1 herangezogen.Aus den so ermittelten Werten $\Psi_o = 22{,}37^o$ und $\Delta_o = 95{,}52^o$

ergaben sich $n_2 = 2{,}51$ und $k_2 = 2{,}28$

und daraus mit $n_1 = 1{,}7$:

$$\alpha = 1{,}48^o\,nm^{-1} \quad , \quad \beta = 0{,}386^o\,nm^{-1} .$$

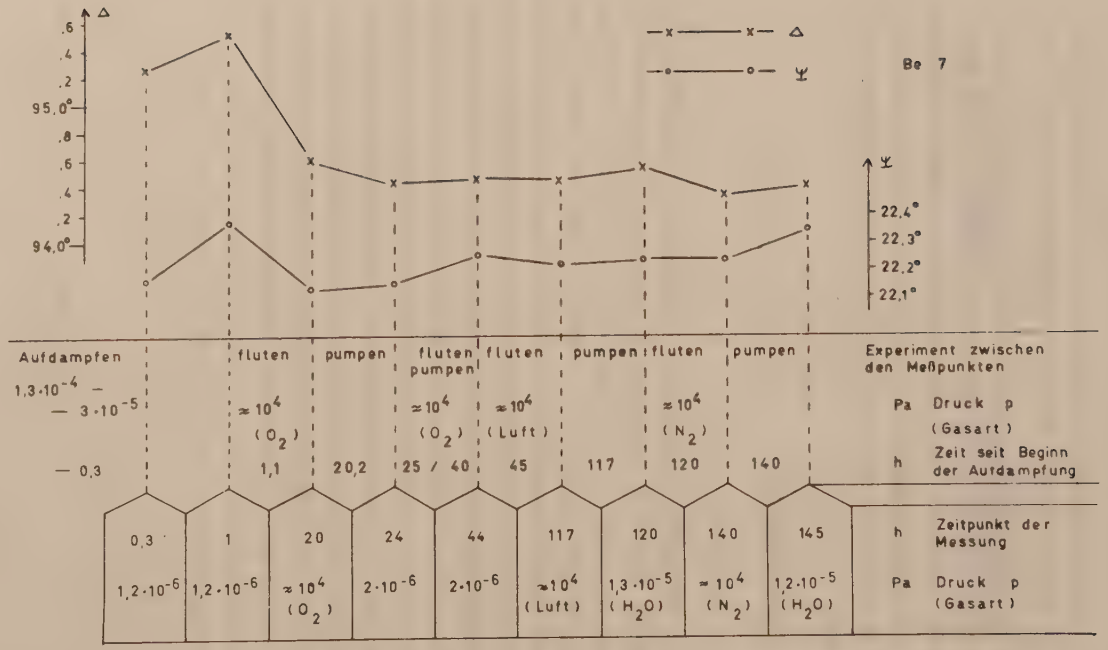


Fig. 20 Ψ- und Δ- Werte einer Be - Schicht bei $t = 30^{\circ}C$ und Sauerstoff - beziehungsweise Luftzugabe mit $p \approx 10^{4}$ Pa .

Der Anstieg von Ψ um fast denselben Betrag wie der Anstieg von Δ ist ein Widerspruch zu der einfachen Annahme, daß lediglich die Desorption eines Gases stattgefunden hat. Entsprechend den Überlegungen von Kapitel 4.3. müssen sich in der Oberfläche der Berylliumschicht Strukturänderungen abgespielt haben. Bewirken diese Strukturänderungen eine geänderte Oberflächenrauhigkeit,so ist,wie Fenstermaker und McCrackin [23] gezeigt haben,mit einer weiteren Beeinflussung der ellipsometrischen Meßwerte zu rechnen.
Der dritte Meßpunkt entstand bei einem Sauerstoffpartialdruck $p \approx 10^4$ Pa,nachdem der Sauerstoff 19 Stunden lang mit diesem Druck auf das Beryllium einwirken konnte.
Die Abnahme von Δ um $0{,}91^\circ$ zeigt das Aufwachsen einer Schicht an;unter der Annahme,es sei BeO,beträgt die Schichtdicke,berechnet aus (16) mit $\alpha = 1{,}48^\circ\,\mathrm{nm}^{-1}$, $d_1 = 0{,}61$ nm . Die gleichzeitige Abnahme von Ψ , die nach Drude einer Schichtabnahme entsprechen würde,zeigt,daß an der Be - Oberfläche noch erhebliche Strukturänderungen abgelaufen sein müssen,die ohne zusätzliche Untersuchungsmethoden nicht zweifelsfrei bestimmt werden können.
Vor Aufnahme des vierten Meßpunkts wurde die Anlage auf $p = 2 \cdot 10^{-6}$ Pa evakuiert,um physisorbierten Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen.Im Vergleich zum dritten Meßpunkt war eine geringfügige Zunahme von Ψ und ein weiteres Absinken von Δ festzustellen.Die aus $\Delta - \Delta_o = -1{,}08^\circ$ errechnete BeO - Schichtdicke betrug $d_1 = 0{,}73$ nm. Der Ψ - Wert blieb jedoch für diesen wie für die weiteren Meßpunkte von einer quantitativen Übereinstimmung mit einem Einschichtmodell nach Drude weit entfernt.
Nach dieser ersten Oxidation wurde versucht,die Oxidschichtdicke durch nochmalige Sauerstoffzugabe bei einem Druck $p = 10^4$ Pa über 15 Stunden zu erhöhen.Der Anstieg des Ψ - Wertes um $0{,}07^\circ$ beim fünften Meßpunkt läßt,da der Δ - Wert konstant blieb,eher auf eine Umstrukturierung der Oberfläche als auf eine Erhöhung der Schichtdicke schließen.Die Schichtdicke hatte offenbar einen für Zimmertemperatur gültigen Endwert angenommen.

Die weiteren Meßpunkte zeigen,daß auch der in normaler Luft enthaltene Wasserdampf keine katalytische Wirkung ergab,da sich die Ψ- und Δ- Werte nur um $\pm$ 0,1° änderten, woraus sich Schichtdickenänderungen kleiner als $\pm$ 0,1 nm errechnen. Dabei war jeweils beim Pumpen ein geringer Anstieg von Δ zu beobachten,beim Fluten ein geringer Abfall von Δ zu registrieren;es ist zu vermuten,daß es sich dabei um die Desorption beziehungsweise Adsorption von einer oder höchstens zwei Atomlagen des jeweiligen Gases gehandelt hat.
Der Anstieg des Ψ - Wertes bei dem letzten Meßpunkt könnte durch eine Umstrukturierung der Grenzfläche beim Austausch von Sauerstoffatomen durch Stickstoffatome erklärbar sein.

4.4.2. Meßreihe Be 9 (Fig. 21)

Dieser Versuch sollte weitere Fragen beantworten :
1. Wie dick werden die Oxidschichten,wenn bei einem Sauerstoffdruck von $p = 10^4$ Pa die Substrattemperatur $t = 170°C$ beträgt?
2. Ergibt sich eine größere Oxidschichtdicke,wenn statt reinem Sauerstoff atmosphärische Luft bis zu einem Druck $p = 7 \cdot 10^4$ Pa eingelassen wird,d.h.,wirkt eine H_2O - Haut als Katalysator ?
3. Erhöht sich die Schichtdicke unter Sauerstoff- oder Lufteinwirkung über einen Zeitraum von mehreren Wochen ?

Bei dieser Meßreihe war $\phi_o = 73,12°$
Aus den Meßwerten $\Psi_o = 22,8°$ und $\Delta_o = 98,06°$
ergaben sich : $n_2 = 2,54$, $k_2 = 2,39$ und daraus
mit $n_1 = 1,7$: $\alpha = 1,54° \, nm^{-1}$, $\beta = 0,375° \, nm^{-1}$.

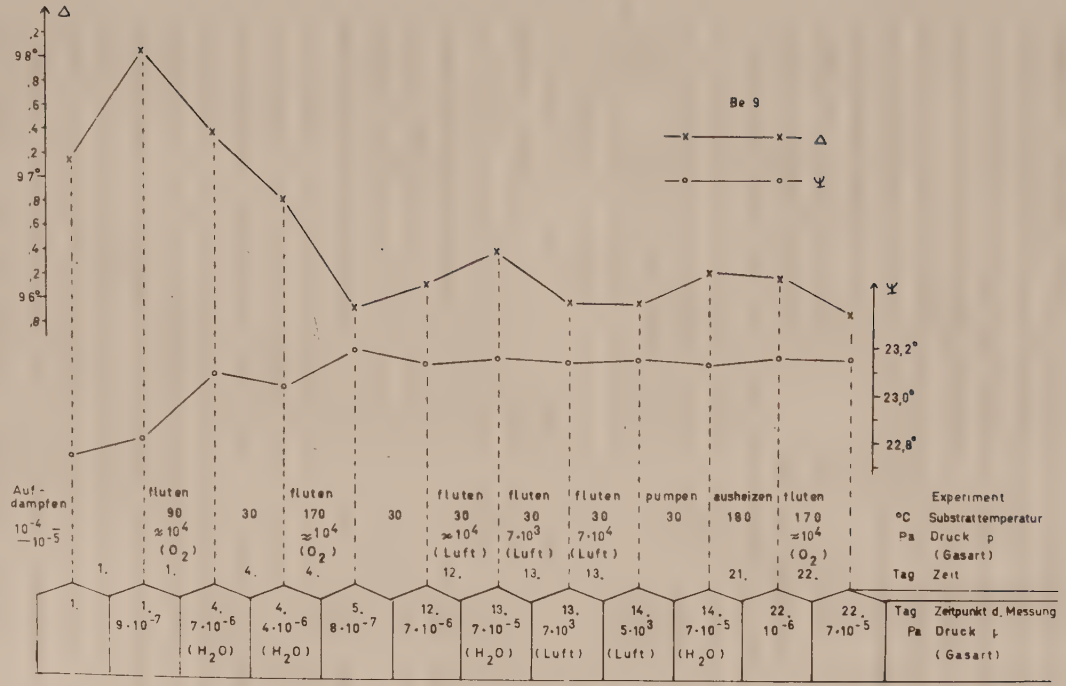


Fig. 21 Ψ- und Δ- Werte einer Meßreihe über 22 Tage bei zeitweise bis $t = 170^{\circ}C$ erhöhter Substrattemperatur

Aufgedampft wurde die Be - Schicht bei einer Substrattemperatur $t = 30^{o}C$; deshalb war zunächst wieder wie bei der Meßreihe Be 7 ein gleichzeitiger Anstieg von Ψ und Δ zu beobachten,wobei der Anstieg von Δ durch Desorption von Wasserstoff erklärbar ist,während der Anstieg von Ψ auf Veränderungen der Oberflächenstruktur schließen läßt.
Bei einer ersten Oxidationsphase befand sich die Probe in Sauerstoff bei $p \simeq 10^{4}$ Pa ,davon 24 Stunden bei $t = 90^{o}C$ und 48 Stunden bei $t = 30^{o}C$. Die erste Messung des 4. Tages ergab $\Delta - \Delta_{o} = -0,67^{o}$,entsprechend einer Schichtdicke $d_{1} = 0,44$ nm . Aus $\Psi - \Psi_{o}$ und β würde sich dagegen eine Schichtdicke $d_{1} = 0,74$ nm ergeben ; auch hier zeigt wieder das Verhalten des Ψ - Wertes eine zusätzliche Strukturänderung in der oberflächennahen Schicht an.
Die zweite Messung des 4.Tages ergab $\Delta - \Delta_{o} = -1,22^{o}$, entsprechend $d_{1} = 0,79$ nm ;die Messung des 5.Tages ergab, gemessen bei $8 \cdot 10^{-7}$ Pa ,nachdem der Sauerstoff mit $p \simeq 10^{4}$ Pa bei $t = 170^{o}C$ auf die Oberfläche einwirken konnte , $\Delta - \Delta_{o} = -2,31^{o}$,entsprechend $d_{1} = 1,39$ nm . Die zugehörigen,aus $\Psi - \Psi_{o}$ und β berechneten Schichtdicken liegen mit $d_{1} = 0,6$ nm beziehungsweise $d_{1} = 1,0$ nm um 25 - 30 % niedriger als die aus $\Delta - \Delta_{o}$ und α berechneten Werten.
Lufteinwirkung bis zu einem Druck $p \simeq 7 \cdot 10^{4}$ Pa vom 5.Tag bis zum 14.Tag ließ den Δ - Wert um höchstens $0,5^{o}$ ansteigen;nochmaliges Ausheizen der Anlage einschließlich des Objektes und anschließende Sauerstoffeinwirkung bei einem Druck $p = 10^{4}$ Pa und einer Temperatur $t = 170^{o}C$ ergab wieder den gleichen Δ - Wert wie die Messung des 5.Tages ; die Oxidschichtdicke betrug somit $d_{1} = 1,4$ nm auch am 22. Tag. Noch geringeren Schwankungen als die Δ - Werte waren die Ψ - Werte unterworfen.Es zeigte sich deutlich, daß die Strukturbeschaffenheit der Oberfläche nach der ersten Oxidationsphase des 4.Tages einen stabilen Endzustand angenommen hatte. Die Schichtdicken,die sich aus diesen Ψ - Werten errechnen lassen,liegen bei etwa 0,9 nm , also um bis zu 0,5 nm niedriger als die aus Δ berechneten Schichtdicken.

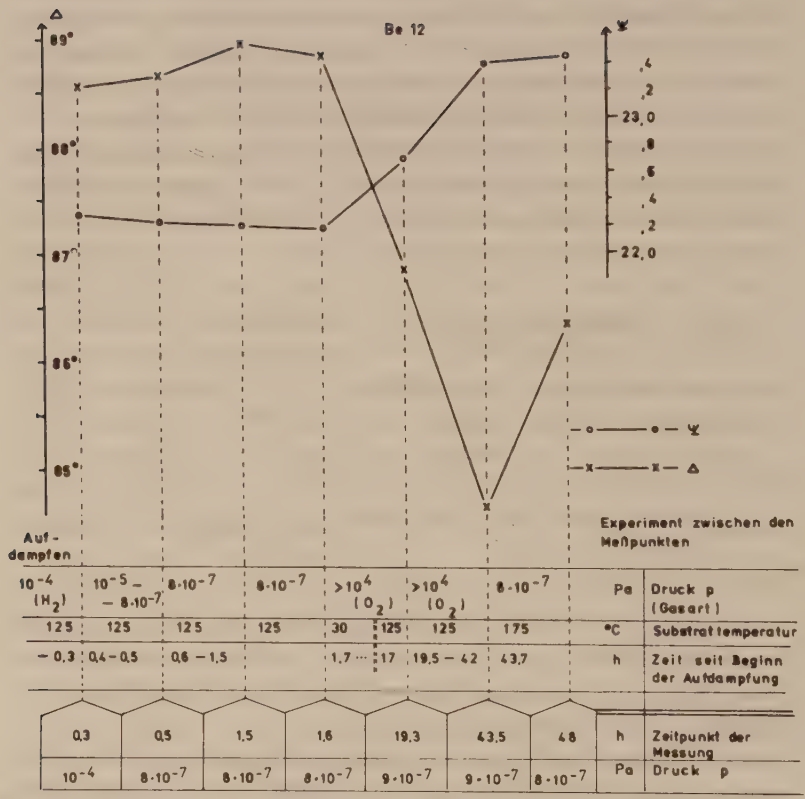
Bei den Messungen zur Meßreihe Be 9 war mit dem Massenspektrometer festgestellt worden, daß bei Erhöhung der Substrattemperatur der Sauerstoffpartialdruck kurzfristig anstieg. Die Probenoberfläche muß also bei der Temperaturerhöhung vorher adsorbierten Sauerstoff wieder abgegeben haben. Bei den folgenden Meßreihen Be 12 und Be 13 wurde deshalb die Substrattemperatur beim Aufdampfen und bei den Messungen auf Werten $t \geq 125^{\circ}C$ gehalten, um die Gasadsorption möglichst klein zu halten und um die Oxidation zu beschleunigen.

4.4.3. Meßreihe Be 12 (Fig. 22)

Substrattemperatur $t \geq 125^{\circ}C$
Der Einfallswinkel betrug $\phi_o = 73{,}15^{\circ}$
Aus den Meßwerten $\Psi_o = 22{,}19^{\circ}$ und $\Delta_o = 88{,}90^{\circ}$
ergaben sich : $n_2 = 2{,}33$, $k_2 = 2{,}08$ und daraus
mit $n_1 = 1{,}7$ $\alpha = 1{,}3^{\circ}\,nm^{-1}$, $\beta = 0{,}388^{\circ}\,nm^{-1}$.

Die ersten vier Meßpunkte zeigen einen Anstieg von Δ bei einem gleichzeitigen Abfall von Ψ ; offenbar findet an der Oberfläche eine Desorption statt, die dem verminderten Druck im Rezipienten entspricht.
Nach Aufnahme des vierten Meßpunktes wurde Sauerstoff mit einem Druck $p \geq 10^{4}$ Pa zugegeben. Dabei betrug die Substrattemperatur während der ersten 15 Stunden $t = 30^{\circ}C$, dann zwei Stunden lang $t = 125^{\circ}C$, ehe die Anlage zur Messung wieder auf $p = 9 \cdot 10^{-7}$ Pa evakuiert wurde. Die Substrattemperatur betrug bei der Messung $t = 125^{\circ}C$.
Dabei ergaben sich mit den oben angegebenen Werten für α und β beim fünften Meßpunkt
aus $\Psi - \Psi_o = 0{,}51^{\circ}$ $d_1 = 1{,}3$ nm
aus $\Delta - \Delta_o = -1{,}98^{\circ}$ $d_1 = 1{,}5$ nm .

Vor Aufnahme des sechsten Meßpunktes, der ebenfalls bei $t = 125^{\circ}C$ und $p = 9 \cdot 10^{-7}$ Pa erstellt wurde, lag eine



10^{-4} (H_2)	10^{-5} – $8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$>10^4$ (O_2)	$>10^4$ (O_2)	$8 \cdot 10^{-7}$	Pa	Druck p (Gasart)
125	125	125	125	30	125	125	175	°C	Substrattemperatur
– 0,3	0,4 – 0,5	0,6 – 1,5		1,7 ···	17	19,5 – 42	43,7	h	Zeit seit Beginn der Aufdampfung

0,3	0,5	1,5	1,6	19,3	43,5	48	h	Zeitpunkt der Messung
10^{-4}	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Pa	Druck p

Fig. 22

Ψ- und Δ- Werte einer Berylliumschicht bei $t \geq 125^{\circ}C$ und Sauerstoffzugabe mit $p \geq 10^4$ Pa

zweite Oxidationsphase,bei welcher die Probe 22 Stunden lang bei $t = 125^{o}C$ reinem Sauerstoff mit einem Druck $p \geq 10^{4}$ Pa ausgesetzt war.

Die Meßwerte $\Psi - \Psi_o = 1,21^{o}$ entsprechend $d_1 = 3,1$ nm

und $\Delta - \Delta_o = -4,14^{o}$ entsprechend $d_1 = 3,2$ nm

zeigen ebenso wie die des fünften Meßpunktes eine im Vergleich zu denen der beiden zuvor diskutierten Meßreihen eine gute Übereinstimmung zwischen den aus Ψ und Δ ermittelten Schichtdicken.

Man kann also annehmen,daß die Voraussetzungen der Drude'schen Theorie bei der Temperatur $t = 125^{o}C$ erfüllt waren: nach dem Aufdampfen und der Desorption von Wasserstoff lag eine reine Berylliumschicht vor,auf der sich nach der Zugabe von Sauerstoff eine einheitliche Oxidschicht gebildet hatte;eine Verfälschung der Meßwerte durch physisorbierte Schichten fand nicht mehr statt.

Der letzte Meßpunkt,der bei unverändertem Druck und einer auf $t = 175^{o}C$ erhöhten Substrattemperatur erstellt wurde, zeigte bei nahezu unverändertem Ψ einen Anstieg von Δ um $1,7^{o}$. Diese Werte lassen sich weder durch Gasdesorption noch durch Oxidschichtabbau erklären;es muß vielmehr eine erhebliche Änderung der Oberflächenstruktur eingetreten sein.Denkbar ist dabei auch eine veränderte Oberflächenrauhigkeit,die mit einer temperaturbedingten vergrößerten Beweglichkeit von Oberflächenatomen erklärbar ist.

4.4.4. Meßreihe Be 13 (Fig. 23)

Diese Meßreihe wurde erneut bei einer Substrattemperatur $t \geq 125^{o}C$ durchgeführt.Mit ihr sollte geprüft werden,ob sich auf den Berylliumschichten bereits beim Übergang vom Ultrahochvakuum zum Hochvakuum meßbare Oxidschichten ausbilden können. Es wurden deshalb nach Messungen bei $p = 5 \cdot 10^{-7}$ Pa geringe Mengen von gereinigtem Sauerstoff zugegeben,sodaß der Druck in der Meßkammer zunächst auf $p = 7 \cdot 10^{-5}$ Pa ,dann auf $p = 6 \cdot 10^{-4}$ Pa anstieg.

Während der ersten vier Stunden nach dem Aufdampfen wurde ein Anstieg von Δ bei einem gleichzeitigen Abfall von Ψ beobachtet;entsprechend dem Druckabfall im Rezipienten hat die Oberfläche adsorbierten Wasserstoff (H_2) abgegeben.
Als Nullwerte der reinen Oberfläche ergab der 3.Meßpunkt, gemessen unter dem Einfallswinkel $\phi_o = 73,15^{o}$ und bei dem Druck $p = 5 \cdot 10^{-7}$ Pa :

$\Psi_o = 22,63^{o}$ und $\Delta_o = 92,76^{o}$.

Daraus ergaben sich die optischen Konstanten dieser Schicht zu : $n_2 = 2,40$ und $k_2 = 2,22$ und daraus mit $n_1 = 1,7$ die Koeffizienten :

$\alpha = 1,40^{o}\,nm^{-1}$ und $\beta = o,38^{o}\,nm^{-1}$.

Danach wurde eine geringe Menge Sauerstoff zugegeben,sodaß sich ein Druck $p = 7 \cdot 10^{-5}$ Pa einstellte. Dabei wurden

$\Delta - \Delta_o = - 0,20^{o}$ entsprechend $d_1 = 0,14$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0,14^{o}$ entsprechend $d_1 = 0,37$ nm gemessen.

Nach der Aufnahme dieses 5.Meßpunktes wurde der Sauerstoff wieder abgepumpt und bei $p = 7 \cdot 10^{-7}$ Pa der 6.Meßpunkt erstellt:

$\Delta - \Delta_o = - 0,26^{o}$ entsprechend $d_1 = 0,19$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0,16^{o}$ entsprechend $d_1 = 0,42$ nm .

Die starke Diskrepanz der aus Ψ und Δ ermittelten Schichtdicken zeigt,daß sich keine fertige Oxidschicht ausgebil-

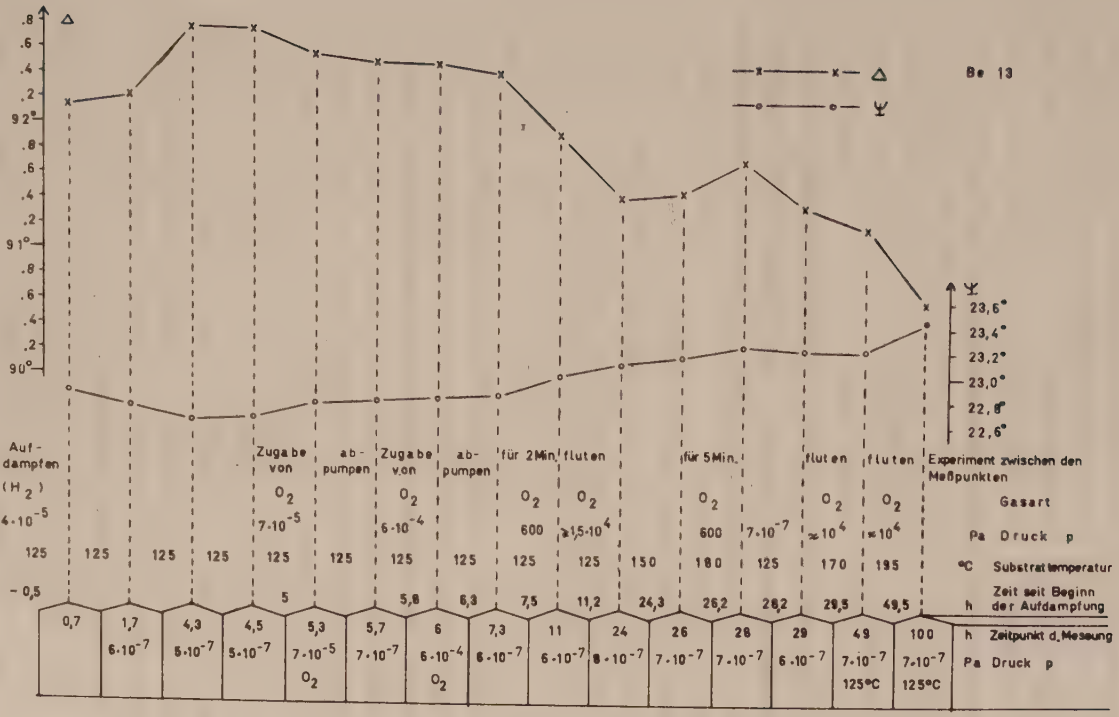


Fig. 23 Ψ- und Δ- Werte einer Berylliumschicht : Verhalten bei geringfügiger und reichlicher Sauerstoffzugabe . Substrattemperatur $t \geq 125^{\circ}C$.

det hatte. Weiterhin ist zu erkennen,daß der angelagerte Sauerstoff bei der Druckerniedrigung auf $p = 7 \cdot 10^{-7}$ Pa nicht mehr von der Oberfläche desorbiert.
Nach Erhöhung des Sauerstoffdruckes auf $p = 6 \cdot 10^{-4}$ Pa wurde zunächst (7.Meßpunkt)

$\Delta - \Delta_o = -0{,}28^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}2$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}18^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}47$ nm

und nach erneutem Abpumpen auf $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Pa (8.Meßpunkt)

$\Delta - \Delta_o = -0{,}62^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}44$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}20^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}52$ nm gemessen.

Auch diese Meßpunkte zeigen eine mehr oder weniger große Diskrepanz zwischen den aus Ψ und Δ ermittelten Schichtdicken ; es hatte sich also immer noch keine einheitliche Oxidschicht ausgebildet.
Nach diesen Messungen wurden größere Sauerstoffmengen in den Rezipienten eingelassen. Nach zweiminütiger Einwirkung von Sauerstoff bei $p = 600$ Pa ergab die anschließende Messung bei $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Pa (9.Meßpunkt)

$\Delta - \Delta_o = -0{,}83^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}6$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}36^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}95$ nm .

Nach elfstündiger Einwirkung von Sauerstoff mit $p = 1{,}5 \cdot 10^4$ Pa ergaben sich,gemessen bei $p = 8 \cdot 10^{-7}$ Pa (10. Meßpunkt)

$\Delta - \Delta_o = -1{,}33^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}95$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}47^o$ entsprechend $d_1 = 1{,}24$ nm .

Eine Erhöhung der Substrattemperatur von bisher

125^oC über 150^oC auf 180^oC

(10. , 11. und 12.Meßpunkt)

ergab einen Anstieg der Werte $\Delta - \Delta_o$ von

$-1{,}33^o$ über $-1{,}29^o$ auf $-1{,}03^o$

bei einem gleichzeitigen Anstieg von $\Psi - \Psi_o$ von

$0{,}47^o$ über $0{,}53^o$ auf $0{,}62^o$,

die Rücknahme der Temperatur auf die ursprünglichen 125°C beim 13.Meßpunkt ergab mit $\Delta - \Delta_o = -1{,}39^o$ wieder nahezu den Wert des 10.Meßpunktes,während $\Psi - \Psi_o$ nur geringfügig auf $0{,}59^o$ zurückging.

Nach der einfachen Drude'Theorie ließe sich das Verhalten der Δ-Werte am besten so erklären,daß die Belegung der Berylliumschicht mit Sauerstoffmolekülen bei steigender Temperatur abgenommen und bei fallender Temperatur wieder zugenommen hatte ; die Ψ-Werte ergäben nach dieser Theorie jedoch Belegungsänderungen mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Zum Abschluß der Meßreihe wurde die Probe bei weiter erhöhten Substrattemperaturen von $t = 170^oC$ und $t = 195^oC$ einer erneuten Sauerstoffeinwirkung ausgesetzt. Als Endwerte ergaben sich

$\Delta - \Delta_o = -2{,}16^o$ entsprechend $d_1 = 1{,}54$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}82^o$ entsprechend $d_1 = 2{,}16$ nm .

Bei allen Meßpunkten der Meßreihe Be 13 waren die aus den Ψ-Werten berechneten Schichtdicken größer als die aus den Δ-Werten.

Der Vergleich dieser mit der vorigen Meßreihe zeigte,daß die Ergebnisse stark von den Versuchsbedingungen bei der Oxidation abhängig waren. Bei der Meßreihe Be 13 wurde die Probe in einer ersten Oxidationsphase einer geringen und dann in einer zweiten Oxidationsphase einer starken Sauerstoffeinwirkung ausgesetzt. Die Schicht,die sich während der ersten Oxidationsphase gebildet hatte,behinderte offenbar die weitere Oxidation so sehr,daß sich insgesamt eine geringere Oxidschichtdicke als bei der Meßreihe Be 12 ausbildete. Die starke Diskrepanz der aus Ψ und Δ ermittelten Schichtdicken bei allen Meßpunkten zeigte,daß sich zu keinem Zeitpunkt das ideale System Be-BeO ausbilden konnte,wie dies bei der Meßreihe Be 12 möglich war,als die reine Berylliumoberfläche sofort einer starken Sauerstoffeinwirkung ausgesetzt war.

4.4.5. Meßreihe Be 14

Bei dieser Meßreihe wurde die ellipsometrische Dickenbestimmung der Oxidschicht mit einer Messung in der ESCA - Sonde verglichen. Dazu wurden zunächst zwei Beryllium - schichten in einem Arbeitsgang, also unter gleichen Bedingungen hergestellt. Eine der Proben war dabei im ellipsometrischen Strahlengang justiert; nach Beendigung des Aufdampfens wurden bei ihr unter UHV - Bedingungen die optischen Konstanten n_2 und k_2 bestimmt.

Danach wurde die zweite Probe aus der UHV-Apparatur entnommen und zur ESCA - Sonde gebracht. Während des Belüftens der Anlage und des Transports der zweiten Probe waren beide Proben ca. 15 Minuten der Luft ausgesetzt; beide Proben konnten somit bei gleichen Bedingungen oxidieren.

Anschließend wurden drei ellipsometrische Schichtdickenbestimmungen durchgeführt : eine erste Messung, als der Druck im Rezipienten auf $p = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Pa gefallen war, eine zweite, als der Druck den Wert $p = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ Pa erreicht hatte und eine dritte, als der Druck $p = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ Pa betrug. Die Restgasanalyse zeigte dabei, daß bei den beiden ersten Messungen, bedingt durch das Öffnen des Rezipienten, das Restgas fast ausschließlich aus H_2O - Molekülen bestand. Vor der dritten Messung waren Rezipient und Probe über Nacht bei einer Temperatur $t = 150^{\circ}C$ ausgeheizt worden ; danach bestand das Restgas im wesentlichen aus N_2 - und O_2 - Molekülen.

Ergebnisse :

Unter einem Einfallswinkel $\phi_o = 73{,}15^{\circ}$ wurden die Werte

$$\Psi_o = 23{,}00^{\circ} \quad \text{und} \quad \Delta_o = 109{,}41^{\circ}$$

gemessen und daraus die optischen Konstanten

$$n_2 = 2{,}97 \quad , \quad k_2 = 2{,}74$$

und mit $n_1 = 1{,}7$ die Koeffizienten

$\alpha = 1{,}93^{\circ}\,nm^{-1}$ sowie $\beta = 0{,}336^{\circ}\,nm^{-1}$ bestimmt.

Die optischen Konstanten dieser Meßreihe lagen höher als die der übrigen Be - Schichten ; der Grund liegt vermutlich (vergleiche Fußnote auf Seite 32) in einer etwas zu geringen Dicke der Be - Aufdampfschicht, sodaß ein minimaler Intensitätsbeitrag von der Grenzfläche Substrat - Beryllium die Messung verfälschte.

Die erste ellipsometrische Messung ergab bei $p = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Pa

$\Delta - \Delta_o = -2{,}45^o$ entsprechend $d_1 = 1{,}27$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}30^o$ entsprechend $d_1 = 0{,}9$ nm .

Die zweite ellipsometrische Messung ergab bei $p = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ Pa

$\Delta - \Delta_o = -2{,}17^o$ entsprechend $d_1 = 1{,}13$ nm und

$\Psi - \Psi_o = 0{,}36^o$ entsprechend $d_1 = 1{,}08$ nm .

Die Diskrepanz der jeweils zugeordneten Werte für d_1 läßt den Schluß zu, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Ausbildung einer stabilen Oxidschicht, die vermutlich mit Umlagerungen in der Oberfläche verbunden ist, noch nicht abgeschlossen war.
Erst nach dem Ausheizen von Probe und Rezipient ergab die dritte ellipsometrische Messung eine gute Übereinstimmung zwischen den aus Δ und Ψ bestimmten Schichtdicken : aus

$\Delta - \Delta_o = -1{,}80^o$ ergab sich $d_1 = 0{,}93$ nm und aus

$\Psi - \Psi_o = 0{,}32^o$ ergab sich $d_1 = 0{,}95$ nm .

Die ellipsometrische Messung der Oxidschichtdicke wurde durch die ESCA - Sonde gut bestätigt. Mit ihr wurde auf der zweiten Probe die Oxidschichtdicke zu $d_1 = 1{,}03$ nm ermittelt.
Offenbar bedarf es der Temperung der Proben, um stabile Oxidschichten zu erhalten.

4.5. Diskussion der Ergebnisse

Bei der ellipsometrischen Bestimmung der optischen Konstanten n_2 und k_2 aufgedampfter Berylliumschichten zeigte die Streuung der Einzelwerte um ± 15 % um die Mittelwerte, daß es sehr schwierig ist,reproduzierbare Schichteigenschaften durch konstante Aufdampfbedingungen zu erhalten. Der Restgasdruck während des Aufdampfens,die Kondensationsrate und die Substrattemperatur können die Eigenschaften der Aufdampfschichten beeinflussen.
Der Meßwert von n_2 schließt gut an die 1936 von O'Bryan veröffentlichten Werte an;der Wert für k_2 liegt dagegen über den Werten von O'Bryan.

Die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ reagieren sehr empfindlich auf kleinste Änderungen an der Oberfläche. Verhalten sich Ψ und Δ bei Adsorption oder Oxidation einer Oberfläche entsprechend der Theorie nach Drude,so bedeutet dies,daß sich auf dem Substrat mit einheitlichem und unverändertem Brechungsindex N_2 eine Schicht mit ebenfalls einheitlichem Brechungsindex N_1 befindet.
Jede Abweichung von diesem idealen System läßt sich an Ψ - Werten erkennen,die nach der Drude - Theorie nicht mit den Δ - Werten übereinstimmen.
Die Messungen an Beryllium zeigten,daß sich bei den meisten Versuchsbedingungen kein ideales System Be - BeO oder Be - O_2 ausbilden konnte.
Bei sehr geringen Bedeckungen ($d_1 < 1$ nm) , bei zu geringer Substrattemperatur oder bei nur kurzzeitig erhöhter Substrattemperatur konnten sich keine einheitlichen Oxidschichten auf den Berylliumoberflächen ausbilden. Der genaue Ablauf der Anlagerung von Sauerstoffmolekülen auf der Oberfläche und der Umlagerung einzelner Atome in der Grenzschicht kann durch Ellipsometrie a l l e i n nicht gedeutet werden.
Zusätzliche Informationen könnte man nur durch gleichzeitige Untersuchung mit anderen Methoden wie z.B. LEED oder Auger - Elektronenspektroskopie erlangen. Unter Umständen

würde eine Ionenätzung während der ellipsometrischen Messung eine genauere Bestimmung der "Nullwerte",also der Ψ - und Δ - Werte einer schichtfreien Oberfläche ermöglichen.

Die Einwirkung von Sauerstoff bei einem Druck $p \simeq 10^4$ Pa ließ bei Zimmertemperatur noch keine einheitlichen Oxidschichten aufwachsen.Die gemessenen Schichtdicken betrugen $d_1 \simeq 0{,}7$ nm . Gleiche Sauerstoffeinwirkung ließ bei einer Substrattemperatur $t = 125^{o}C$ nach genügend langer Zeit einheitliche stabile Oxidschichten mit Dicken $d_1 = 3{,}2$ nm entstehen.
Während die Einwirkung von Luft unter Normalbedingungen zu keiner einheitlichen Oxidschicht führte,ergab eine anschließende Temperung der Probe unter UHV - Bedingungen nach mehreren Stunden eine einheitliche Oxidschicht der Dicke $d_1 = 1$ nm .
Dabei zeigte sich bereits bei dieser geringen Schicht - dicke eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Bre - chungsindex n_1 der Schicht und dem des kompakten Beryllium-oxides.

Denkt man sich eine Beryllium - Folie als Raumladungsträger in einer elektronenoptischen Linse,muß man davon ausgehen, daß sich bei der Präparation beidseitig eine Oxidschicht mit einer Dicke $d_1 \leq 1$ nm bildet,die sich ohne hohe thermische Belastung nicht mehr verändert. Man könnte sich also Berylliumfolien mit Dicken $d \simeq 5$ nm durchaus als Raumladungsträger vorstellen. In welchem Ausmaß eine Be-Folie dieser Dicke als "Mattscheibe" im Strahlengang wirkt und ob darauf befindliche etwa 1 nm dicke Oxid - schichten bereits zu lokalen Aufladungen führen würden , ob also insgesamt eine Verbesserung elektronenoptischer Systeme erreicht werden kann,bedürfte weiterer Untersuchungen.

5. Zusammenfassung

Eine UHV - Aufdampfanlage BA 350 U der Fa.Balzers wurde so abgeändert,daß der Anbau eines Ellipsometers möglich war. Das Ellipsometer ist in der Anordnung Laser - Polarisator - Probe - Kompensator - Modulationsspule - Analysator - Meßeinheit aufgebaut und mißt unter einem Einfallswinkel $\phi_o = 73{,}1^o \pm 0{,}1^o$. Die Anlage erlaubt,die Größen Ψ und Δ auf wenige Hundertstel Grad genau zu bestimmen.
Für den komplexen Brechungsindex $N_2 = n_2 - i\,k_2$ aufgedampfter Berylliumschichten ergaben sich bei der Wellenlänge $\lambda = 632{,}8$ nm die Meßwerte
$n_2 = 2{,}58 \pm 0{,}08$ und $k_2 = 2{,}39 \pm 0{,}07$.
Oxidschichten,die bei Zimmertemperatur in Sauerstoffatmosphäre aufwachsen,haben Dicken zwischen $d = 0{,}7$ nm und $d = 1$ nm . Bei Substrattemperaturen $t = 170^oC$ können in Sauerstoffatmosphäre Oxidschichten mit Dicken bis zu 3,2 nm aufwachsen. Die Oxidschichten wirken als Schutz vor weiterer Oxidation ; innerhalb eines Beobachtungszeitraums von drei Wochen wurde keine weitere Zunahme der Schichtdicke registriert.
Es erscheint somit möglich,Berylliumfolien als Raumladungsträger mit Dicken $d \simeq 5$ nm zur Korrektur elektronenoptischer Linsen einzusetzen.

6. Danksagung

Herrn Prof.Dr.G.Möllenstedt danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.
Herrn Prof.Dr.W.Bayh danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionsbeiträge.
Herrn Dipl.Phys.M.Brück danke ich für die Messungen mit der ESCA - Sonde.
Ferner danke ich den Mitgliedern des Instituts für Angewandte Physik einschließlich dem technischen Personal für Rat und Tat bei der Lösung angefallener Probleme.
Der Fraunhofergesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. danke ich für apparative Unterstützung.

7. Literaturverzeichnis

1) O.Scherzer : Optik 2 (1947) , 114

2) P.Drude : Wied.Ann. 34 (1888) , 489
Wied.Ann. 36 (1889) , 532 und 865

3) R.H.Muller : Surf.Sci. 16 (1969) , 14

4) R.W.Ditchburn : J.Opt.Soc.Am. 45 (1955) , 743

5) W.E.J.Neal , R.W.Fane : J.of Physics E : Scientific Instruments Vol.6 (1973) , 409

6) R.J.Archer : J. of the Electrochemical Society (Okt. 1957) , 619

7) R.J.Archer , G.W.Gobeli : J.Phys.Chem.Solids 26 Pergamon Press (1965) , 341

8) D.K.Burge , H.E.Bennett : J.Opt.Soc.Am. 54 (1964), 1428

9) A.N.Saxena : J.Opt.Soc.Am. 55 (1965) , 1061

10) Bergmann - Schäfer : Lehrbuch der Exp.-Physik III , Optik , 6.Aufl. (1974) Verlag W.de Gruyter , Berlin , New York , 569

11) H.Gruner : Dissertation Tübingen (1972)

12) W.C.Caldwell : J.Appl.Phys. 12 (1940) , 779

13) D.Korsch : Dissertation Tübingen (1969)

14) H.M.O'Bryan : J.Opt.Soc.Am. 26 (1936) , 122

15) Landolt - Börnstein : "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik,Chemie,Astronomie,Geophysik,Technik" II , 8 (1962) , 1 - 4

16) R.M.A.Azzam , N.M.Bashara : "Ellipsometry and Polarized Light" , North - Holland Publishing Company Amsterdam , New York , Oxford (1977) , 419

17) K.Kinosita , M.Yamamoto : Surf.Sci. 56 (1976) , 64

18) Siehe Ref. 15) : II , 8 (1962) , 2 - 63

19) B.Bauer : Diplomarbeit Tübingen (1972)

20) F.Meyer , G.A.Bootsma : Surf.Sci. 16 (1969) , 221

21) J.J.Carroll , A.J.Melmed : Surf.Sci. 16 (1969) , 251

22) C.S.Strachan : Proc.Cambridge Phil.Soc. 29 (1933) 116

23) C.A.Fenstermaker , F.L. McCrackin : Surf.Sci. 16 (1969) , 85

Lebenslauf

Am 19.September 1943 wurde ich,Peter Engelauf,als Sohn des Konzertmeisters Peter Engelauf und seiner Frau Gertrud,geb. Haaß in Pforzheim geboren.

Von 1950 - 1954 besuchte ich die Grundschule in Pforzheim-Dillweissenstein und von 1954 - 1963 das Keplergymnasium in Pforzheim,wo ich 1963 die Reifeprüfung ablegte.

1963 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Physik und legte am 27.7.67 die Vordiplom-Prüfung ab. Die Diplomarbeit,betreut von Herrn Prof.G.Möllenstedt, wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen erstellt und hatte das Thema : " Untersuchungen an aufgedampften Metallmohrschichten ". Am 7.8.72 legte ich die Diplomprüfung ab.

Ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof.G.Möllenstedt begann ich im WS 1972 / 73 meine Dissertation über das Thema : "Ellipsometrische Messung des Oxidationsverhaltens von im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-7}$ Pa) aufgedampften Berylliumschichten" .

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren und Dozenten :
Auwärter , Bartl , Baumann , Bues , Braunbek , Dachs , Ehlich , Elwert , Kern , Knorr , Kleinpoppen , Krüger , F.Lenz , H.Lenz , Mack , Möllenstedt , Mühleisen , E.Müller , M.Müller , Roquette , Rüdorff , Seiler , Schief , Sommer , Speidel , Wielandt , Wittern , Wolf .